Série A N°
N° d'ordre
971

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Albert FERRIER

PREMIÈRE THÈSE

Étude calorimétrique de la déshydratation de la gœthite (influence de l'état de division)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 octobre 1965 devant la Commission d'Examen

MM.	WYART	Président
	BENARD	Examinateurs
	COLLONGUES	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534917_0042

Série A N°
N° d'ordre
971

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Albert FERRIER

PREMIÈRE THÈSE

Étude calorimétrique de la déshydratation de la gœthite (influence de l'état de division)

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 28 octobre 1965 devant la Commission d'Examen

MM.	**WYART**	**Président**
	BENARD	**Examinateurs**
	COLLONGUES	**Examinateurs**

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- PROFESSEURS -

Doyen : M. ZAMANSKY

BRELOT	T	Analyse supérieure
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparée
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralo & cristallo
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végé (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique ENS
CARTAN	T	Mathématiques ENS
LAFFITTE	T	Chimie générale
N...	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du globe
Mle COUSIN	T	Biologie animale SPCN
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique ENS
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédiment (Orsay)
GAUTHERET	T	Biologie végétale PCB
LUCAS R.	T	Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique PCB
FORTIER	T	Mécanique exp. des fluides
DRACH	T	Zoologie
QUENEY	T	Météo & dynamique atmos.
GALLIEN	T	Embryologie
EICHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie végétale SPCN
Mle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique générale
DU BREIL	T	Arith. & théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Géologie
TRILLAT	T	Microscopie et diffrac-élec
WIEMANN	T	Chimie organ. et structurale
JACQUINOT	T	Spectrocospie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minérall & cristal
J. P MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
MAY	T	Zoologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul de probabilités et physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul dif. et intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéron.)
NORMANT	T	Synthèse organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique ENS
DUGUE	T	Statistiques mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végé. appli.
MARECHAL	T	Optique théo. et appli.
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mle LE BRETON	T	Physio. de la nutrition
LELONG	T	Appli. de l'ana. à la géom.
DEVILLERS	T	Anatomie et histo. compa.
EHRESMANN	T	Topologie T algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géogra. phys. et géol.
DODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Technique math. de la phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique MGP
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques MPC
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electro. techn. géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HURELPY	T	Biologie végétale PCB
PANNETIER	T	Chimie générale
BRUN	T	Mécanique des fluides I
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay)
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agréga)
Mme LELONG	T	Math. II ENS
BELLAIR	T	Géologie SPCN
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J. E	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie ENS
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physio. végé.
CASTAING	T	Physique II thermo (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo. et cristal.
MOYSE	T	Physio végé. (Orsay)
Mme CHARNIAUX-COTTON	T	Evolution des êtres organisés
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nuc & radioactiv. (Orsay)
TONNELAT	T	Bio physico chim (Orsay)
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie PCB
DODE	T	Chimie (Orsay)

UNIV. LEIDEN

FREYMANN	T	Recherches physiques
GUINOCHET	T	Biolo. végé. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie minérale
Mle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique Orsay
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay)
DENY	T	Mathématiques générales (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay)
BRICARD	T	Météor. et physique de l'at.
Mme ALBE - FESSARD	T	Psycho. physio.
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T	Etudes des molécules complexes
LENDER	T	Biologie animale SPCN Orsay
MAGAT	T	Physico chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physio animale Orsay
DE POSEEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
LEMEE	T	Ecologie végétale Orsay
GUERIN	T	Chimie MPC Orsay
CHATELET	T	Chimie PCB
JEAN	T	Physio nucléaire Orsay
MATTLER	T	Physique SPCN
BERGERARD	T	Zoologie Orsay
BERTEIN	T	Electronique Orsay
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermo et méca. physique
ELLEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
FRANC	T	Biologie animale PCB
SCHNELL		Botanique tropicale
STLKOWSKI	T	Physiologie végétale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale PCB
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
FREON	T	Chimie organique Orsay
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo. & à la phys. nucléaire
Mle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique et méca. céleste
Mle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Méca. phys. & expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
BROCHARD	T	Physique PCB (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Math. I (Orsay)
MAZET	T	Mécan. génér. (Orsay)
CAIRE		Géographie physique et géo. dynamique
COMOLET		Méca. des fluides
CORABOEUF	T	Physio animale (Orsay)
DELLOUE	T	Physi. de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale PCB
JULLIEN J.		Chimie SPCN (Orsay)
MALGRANGE	T	Technique mathé. de la phys. (Orsay)
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminines
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécan. céleste
ABELES		Physique SPCN
AMAT	T	Physique PCB
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT - GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio-activité (Orsay)
BOUGIS		Biologie marine Villefranche s/ Mer
BRUHAT	T	Math. MPC
BRUNN	T	Géologie historique Orsay
CHABBAL	T	Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T	Math. propé.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay)
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale PCB
GUILBERT		Physique CUS Orléans
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biolo. géné.
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie PCB
MEYER		Physique propé.
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER		Pétrographie
ROSEAU	T	Méca. théorique des fluides
ROUBINE		Electronique
SILBER	T	Chimie PCB
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
NERON	T	Math. MPC (Orsay)
Mme PECKER WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKY		Physique MPC
LE CORRE	T	Electricité
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay)
GOURDIN		Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
LEHMANN	T	Phys. exp. des htes énergies
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
ECHALIER		Biologie animale PCB
BARRAUD		Physiolo cellulaire
LIORET		Physiologie végé. Orsay
DARS		Géologie structurale & géologie appliquée
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
BLAQUIERE		Electronique (Orsay)
ARNOUS	T	Physique théorique
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T	Math. propé. (Orsay)
GAUDEMAR		Chimie propé.
PEREZ Y JORBA		Physique Ex. des Hautes Energies (Orsay)

DAVID	T	Chimie (agrégation Orsay)
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Math. MPC
MOREL Pierre		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		Chimie MPC
CHAPEVILLE		Biochimie
BENOIT		Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
PREVOST G.		BV CPEM
FAVARD P.		BA CPEM
VILKAS		Chimie CPEM
Mle FICINI		Chimie CPEM
LEQUEUX		Astronomie
COHEN TANNOUDJI		Physique MPC
TAVERNIER		Physique CPEM
Mme ROIZEN		Physique CPEM
DURAND M.		BA SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		BA CPEN
BROUSSE		Géologie (Orsay)
CAGNIAC		Physique agrégation (Orsay)
LEBERRE		Zoologie (Orsay)
SCHEFFER		Microbiologie (Orsay)
de GENNES		Physique des solides (Orsay)

RIOU	Physique nuclé. exp. (Orsay)
CLAUSER	Chimie biolo (Orsay)
CHEVALIER	Physio. animale (Orsay)
JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
CERF	Mathématiques (Orsay)
LURCAT	Physique
RIGAUDY	Chimie SPCN
SIGWALT	Chimie SPCN
FOURNET	Electricité générale
COLLONGUES	Chimie CPEN
DUBERT	Biochimie
LAVOREL	Biologie physico-chimique
MOREL F.	Physiologie comparée
TALBOT	Génétique chimique
Mme NOUGAREDE	Botanique
FRANCOIS	Zoologie
IVANOFF	Océanographie physique
CADIOT	Chimie organique
BARUCH	Physique propédeutique
NOZIERES	Physique générale
BOK	Physique propédeutique
SLONIMSKI	Génétique

Secrétaire général ..... R. POULAIN

Nous prions Monsieur le Professeur Jacques Bénard, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de notre respectueuse gratitude pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous remercions la Direction de l'IRSID d'avoir permis cette recherche dans les laboratoires de Saint-Germain-en-Laye.

Nous prions Monsieur le Professeur Jean Wyart, Membre de l'Institut, qui a bien voulu s'intéresser à nos travaux, d'agréer l'expression de notre respectueuse déférence. Nous remercions Monsieur le Professeur Robert Collongues des suggestions dont il nous a fait bénéficier.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur P. Kozakevitch, Chef du Département Chimie-Physique, pour les encouragements, les précieux conseils, l'intérêt soutenu, dont il nous a toujours fait profiter.

Nous tenons à remercier tous nos collègues de l'IRSID pour les services qu'ils nous ont amicalement rendus et tout particulièrement Monsieur Manenc, Chef de Service, et Monsieur Bourgeot pour les examens radiocristallographiques ; Monsieur Jaudon, Chef de Département, et Messieurs Boulin et Henriet pour les analyses chimiques ; Monsieur Bastenaire, Chef du Service Applications Statistiques.

Nous remercions spécialement Monsieur Baro, Professeur au C. S. U. de Metz, et Monsieur Rouby de l'IRSID de nous avoir permis les mesures de surface.

Nous remercions cordialement Monsieur Bernard Neveu pour sa collaboration efficace et dévouée.

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DE LA DESHYDRATATION DE LA GOETHITE
(Influence de l'état de division)

SOMMAIRE

Pages

1 - POSITION DU PROBLEME
- 1.1 - Introduction 9
  - 1.1.1 - Introduction Générale 9
  - 1.1.2 - Bibliographie 9
  - 1.1.3 - La mesure des effets thermochimiques 10
    - Analyse thermique 10
    - Calorimétrie de dissolution 11
  - 1.1.4 - Nos méthodes d'investigation 12
- 1.2 - Etude préliminaire 14
  - 1.2.1 - Etude d'un échantillon naturel de goethite 14
  - 1.2.2 - Préparation d'échantillons synthétiques 15
  - 1.2.3 - Description des modes opératoires de préparation 15
  - 1.2.4 - Incidences du mode de vieillissement sur les caractères des échantillons 16

2 - CALORIMETRIE DE DISSOLUTION
- 2.1 - Le Calorimètre 25
  - 2.1.1 - Les calorimètres à dissolution classiques 25
  - 2.1.2 - Particularités de notre dispositif 25
  - 2.1.3 - La mesure des élévations de la température, la sensibilité 26
  - 2.1.4 - L'asservissement en température 27
- 2.2.- Etalonnage 28
  - 2.2.1 - Les étalonnages nécessaires 28
  - 2.2.2 - Etalonnage de la thermistance 28
  - 2.2.3 - Etalonnage électrique 28
  - 2.2.4 - Etalonnage par dissolution d'une substance de référence 29
- 2.3 - Dissolution des échantillons de goethite et d'oxyde ferrique 31
  - 2.3.1 - Le solvant 31
  - 2.3.2 - Quantités, répétition, homogénéité des mesures 31
  - 2.3.3 - Mode opératoire, corrections 32
  - 2.3.4 - Calcul d'erreur, dispersion des résultats 32
  - 2.3.5 - Chaleur d'immersion 33

3 - DISCUSSION des RESULTATS.
- 3.1 - Résultats expérimentaux 45
  - 3.1.1 - Echantillons étudiés 45
  - 3.1.2 - Chaleurs de dissolution 45
  - 3.1.3 - Importance de la teneur en eau 46
  - 3.1.4 - Les diagrammes de rayons X 47
  - 3.1.5 - Les mesures d'adsorption 48
- 3.2 - Interprétation 49
  - 3.2.1 - Enthalpie de formation de surface 50
  - 3.2.2 - Chaleur de dissolution en fonction de la surface 50
  - 3.2.3 - Expression des chaleurs de dissolution et de la chaleur de déshydratation ... 51
  - 3.2.4 - Les chaleurs de cristallisation et la chaleur de déshydratation 51
  - 3.2.5 - Comparaison entre les enthalpies superficielles et les énergies superficielles .. 52
  - 3.2.6 - Enthalpie de décomposition en fonction de l'état de division 53
  - 3.2.7 - Formation et décomposition de la goethite 53
- 3.3 - Conclusion 56
  - 3.3.1 - Mesures antérieures et présente étude 56
  - 3.3.2 - Conclusions générales 57

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES - par ordre de citation et par ordre alphabétique ... 62
LISTES DES TABLEAUX ET FIGURES ..... 67 et 68

4 - ANNEXE.
- 4.1 - Détermination du nombre d'échantillons 71
- 4.2 - Analyses chimiques, pureté des produits 72
- 4.3 - Tableaux récapitulatifs 73

1. - POSITION DU PROBLÈME

1.1 - INTRODUCTION

1.2 - ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

1.1 - INTRODUCTION

1.1.1. - INTRODUCTION GENERALE.

Les connaissances thermochimiques actuelles sont encore insuffisantes pour comptabiliser étroitement le coût énergétique d'une opération sidérurgique dans un bilan thermique. Afin de contribuer à une meilleure information en ce domaine, nous avons entrepris d'étudier certains constituants des minerais et des laitiers (hydrates et silicates).

Le présent mémoire traite de la conception, de la réalisation et de la mise au point d'un calorimètre à dissolution, ainsi que de son emploi à l'étude de la déshydratation de la goethite

$$(2 \alpha FeOOH \rightarrow \alpha Fe_2O_3 + H_2O) .$$

Ce constituant est présent dans le minerai lorrain sous la forme d'oolithes.

L'étude, abordée sur des échantillons naturels a été très vite orientée sur des échantillons préparés au laboratoire. La variété des préparations nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'état de division sur la déshydratation de la goethite.

Nous exposerons successivement l'approche du problème et la préparation des échantillons de synthèse ; puis nous traiterons de la calorimétrie de dissolution des substances peu solubles. Enfin, l'ensemble des résultats expérimentaux, rapprochant les mesures d'énergie et les mesures de surfaces, sera suivi de l'interprétation que nous avançons. Cette étude invitera à quelques remarques sur les possibilités de la calorimétrie de dissolution.

1.1.2 - BIBLIOGRAPHIE.

Goethite est le nom allemand donné par D. G. Lenz (1), en 1806, à un hydroxyde de fer naturel. Depuis cette époque, ce nom a été attribué à des échantillons minéralogiques de diverses provenances, ayant la propriété commune de libérer au moins 10 % d'eau par calcination ; le produit solide de la décomposition, l'oxyde ferrique, recèle souvent de nombreuses impuretés. Une première distinction, au moyen d'études thermiques de déshydratation, est due à E. Posnjak et H. Merwin (2) qui réservent le nom de goethite à la variété α de l'hydroxyde de fer naturel. Cependant, la discrimination minéralogique est à la source de multiples dénominations et plusieurs auteurs ont voulu associer la teneur en eau à ce classement ; d'après certains (2, 3, 4, 5, 6) le rapport H_2O / Fe_2O_3 pourrait prendre les valeurs

$$\frac{1}{2} , 1 , \frac{4}{3} , \frac{3}{2} , 2 , 3 , \ldots$$

d'autres (7) proposent encore une terminologie établie par teneur en eau décroissante :
limonite → goethite → hydrogoethite → maghémite → hydrohématite → hématite.
Une étude bibliographique récente de A. Kosakevitch (8) rassemble les résultats de 50 années d'études diverses des échantillons minéralogiques. Avec de tels échantillons, les observations thermochimiques dépendent de l'origine des substances. A l'intérieur d'un même bassin minier, des différences de comportement physico-chimique ont été remarquées par J. Bénard, Mme A. Michel et G. Chaudron (9), en relation avec la nature et la proportion des impuretés présentes.

En Lorraine, la goethite est présente dans les oolithes. D'après M. Rouby (10), ces sphérules riches en oxyde de fer se développent sur un noyau de quartz ; cette goethite impure, dénommée " limonite ", présente la composition chimique moyenne suivante :

$H_2O = 11,6\ \%$, $Fe_2O_3 = 69,3\ \%$, $Fe\ O = 3,2\ \%$
$Mn\ O = 0,3\ \%$, $SiO_2 = 4,4\ \%$, $Al_2O_3 = 6,2\ \%$
$Ca\ O = 0,9\ \%$, $Mg\ O = 1,1\ \%$, $S = 0,1\ \%$
$P_2O_5 = 1,6\ \%$, $CO_2 = 1,3\ \%$, $X = 2,2\ \%$

De telles substances, contenant 20 % d'impuretés, présentent un intérêt technologique certain, mais elles sont d'une étude scientifique très complexe. Les définitions les plus précises de la goethite sont le résultat d'études sur des substances de synthèse. J. Böhm (11, 12) ainsi que F. Haber (13) ont étudié l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de fer par rayons X ; mais c'est M. S. Goldztaub (14) qui, en étudiant un échantillon minéralogique pur, vérifia les paramètres proposés par Böhm [structure orthorhombique a = 4,6 ; b = 10,0 ; C = 3,0 Å], il nota l'éclatement d'un cristal de goethite lors de sa décomposition et proposa (15) la structure de la goethite par analogie avec le diaspore, en admettant que, dans la goethite, les atomes d'oxygène forment un ensemble hexagonal compact.

M. H. Francombe et H. P. Rooksby (16) font une distinction entre les vrais hydroxydes, $Fe(OH)_2$ ou $Al(OH)_3$, et la goethite $\alpha FeOOH$ qu'ils nomment oxyhydroxyde ; ces auteurs considèrent que $\alpha FeOOH$ et αFe_2O_3 sont deux structures édifiées sur un même type de sous-structure : la trame hexagonale compacte d'oxygène. Enfin, J. Lima-de-Faria et P. Gay (17), ont étudié les états intermédiaires de déshydratation d'un monocristal de goethite ; leurs résultats suggèrent l'apparition d'un état structural transitoire présentant une périodicité de 32 Å ; des observations semblables ont été faites sur la déshydratation du diaspore en corindon. Dans une critique,

L. N. Formozova (18) rappelle que l'espacement des plans réticulaires de la goethite est indifférent à la teneur en eau excédentaire ; toutefois, malgré les études de G. F. Hüttig et de ses collaborateurs (19, 20, 21, 22), la forme sous laquelle l'eau est présente dans les gels d'hydroxyde reste encore imprécise et controversée par A. Krause (23) et O. Glemser (24). La température de déshydratation dépend de l'origine de l'échantillon (25) ; de plus, R. C. Mackenzie (26) note une influence de la granulométrie et soupçonne un effet exothermique, dès la fin de la période endothermique de déshydratation. P. L. Arens (27) remarque que la température de déshydratation apparente augmente avec la vitesse de chauffe et W. Schellmann (28) formule des réserves au sujet des mesures quantitatives au moyen de l'analyse thermique différentielle. Cependant, par ce moyen, J. Barshad (29) et G. Sabatier (30) déterminent la chaleur de déshydratation d'échantillons minéralogiques : environ 18 kcal/mole vers 350°C. D'autre part, la déshydratation lente et le comportement des gels sous une haute pression ont été abordés par F. Smith et D. J. Kidd (31), les produits étaient identifiés en comparant leurs couleurs à celles des échantillons solides pulvérulents ; ces auteurs remarquent que la goethite est plus stable dans une solution alcaline, en accord avec l'écriture FeOOH. C'est en effet par un vieillissement en milieu alcalin, en autoclave, que J. Böhm (11) élaborait sa goethite synthétique. R. Fricke et P. Ackermann (32) ont utilisé ce mode de préparation et ils ont étudié, par dissolution, la chaleur de déshydratation de la goethite ; ils trouvèrent au maximum 4 kcal/mole. Ensuite, R. Fricke et L. Klenk (33) mesurèrent la chaleur de recristallisation de Fe_2O_3 : 13 kcal/mole.

Enfin, il est connu que le produit de décomposition (αFe_2O_3) fixe de l'eau mais ne se transforme pas en goethite, bien que cette eau puisse subsister jusqu'à 500°C (2) (28). Pour conclure cette brève revue bibliographique, nous retiendrons que la goethite naturelle, souvent très impure, a été étudiée depuis un demi-siècle. La teneur en eau est variable, le produit de décomposition se réhydrate mais sans se transformer en goethite. Les échantillons minéralogiques libèrent environ 18 kcal/mole à l'A. T. D., entre 300 et 400°C. Les échantillons synthétiques étudiés au moyen de la calorimétrie de dissolution indiquent une chaleur de déshydratation de quelques kcal/mole. La connaissance de la structure a bénéficié de plusieurs approches, au moyen des rayons X, et des analogies ont été mises à profit pour ébaucher un modèle rendant compte des modifications du réseau au cours de la transformation :

$$2\ \alpha FeOOH \longrightarrow \alpha Fe_2O_3 + H_2O.$$

Les aspects physicochimiques de cette réaction, et spécialement son expression énergétique, restent à préciser en étudiant différentes préparations définies, en s'appuyant sur plusieurs méthodes d'investigations et en précisant le mode de dépouillement des résultats pour éviter d'éventuelles interférences entre plusieurs phénomènes.

1.1.3 - LA MESURE DES EFFETS THERMOCHIMIQUES

Nous savons que la déshydratation que nous nous proposons d'étudier est un phénomène situé dans un intervalle de température imprécis: c'est-à-dire ce que nous nommons "déshydratation de la goethite" est la résultante d'une réaction chimique et de plusieurs transformations physiques. Toutes ces modifications peuvent être confondues dans l'observation macroscopique d'un échantillon hors d'état d'équilibre, mais nous distinguerons théoriquement 3 étapes :

a) - la désorption et la vaporisation de l'eau fixée à la surface ou condensée dans les capillaires de la goethite pulvérulente,

b) - la destruction du réseau de la goethite, la libération de l'eau de composition et sa fixation partielle sur le produit de décomposition très actif (le reste d'eau se vaporise tout de suite),

c) - la formation des cristaux d'hématite, leur croissance associée à une réduction de la surface et une diminution du nombre des capillaires, la désorption et la vaporisation de toute l'eau primitivement retenue par le produit mal cristallisé.

Une étude fine de ces facteurs nécessiterait des mesures de calorimétrie isotherme associées à des observations thermogravimétriques et contrôlées au moyen des rayons X. Toutes ces observations devraient être effectuées dans l'intervalle de température où se produit la réaction globale de déshydratation : 100 à 500°C. Malheureusement, de telles études sont actuellement trop difficiles à mettre en oeuvre. Pratiquement, seules deux techniques calorimétriques sont possibles : l'analyse thermique différentielle (A T D) et la calorimétrie de dissolution. Examinons les possibilités de chacune de ces méthodes.

1°) - L'analyse thermique, méthode d'analyse qualitative maintenant classique depuis l'étude des alliages par M. A. Portevin (34, 35) connait encore des perfectionnements comme la microanalyse thermique différentielle de C. Mazières (36). L'analyse thermique différentielle *quantitative* a tenté de nombreux chercheurs : P. L. Arens (27), M. Wittels (37), J. Barshad (29), J. L. Soulé (38), G. Sabatier (30). Cette méthode simple a surtout retenu l'attention des minéralogistes, cependant certains font des réserves : W. Schellmann (28), J. L. Soulé (38). D'autre part, M. Földvari et B. Kliburszky (39) ont comparé les résultats de l'A. T. D. et ceux de

la microcalorimétrie, l'écart est parfois important. H. Mauras (40) a étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur la température de décomposition de CO_2Ca ; même à de faibles vitesses (1°/mn), il décèle une erreur de quelques degrés.

Les difficultés résident dans le principe même de la méthode qui, pour être applicable, nécessite une vitesse de variation de la température $\frac{\partial\theta}{\partial t}$ suffisamment forte pour que la chaleur mise en jeu par la réaction étudiée ne soit pas dissipée trop vite dans le milieu environnant. Dans ces conditions, l'échantillon n'est pas isotherme, mais cet inconvénient est mineur ; la véritable difficulté surgit lorsque la cinétique de la réaction n'est pas très grande. Une vitesse de refroidissement, ou de chauffe, de 2 ou 5°C/mn est convenable pour étudier une solidification ou une transformation métallique au delà de 1 000°C, car cette réaction est un phénomène brutal, intéressant tout l'échantillon et se produisant à une *température fixe* ; mais la réaction de déshydratation est, nous l'avons écrit, une somme de phénomènes dont la cinétique reste imprécise. En particulier la recristallisation et la désorption peuvent être des phénomènes lents, étalés dans un intervalle étendu de température. Et, à l'effet thermique propre à la recristallisation et à la désorption, s'ajoutera la chaleur de vaporisation de l'eau à la température de sa désorption, dans les conditions particulières de vitesse de variation de la température caractéristique de chaque expérience. Enfin, au cours du chauffage, la pression partielle de vapeur d'eau autour de l'échantillon est modifiée ; là aussi, la valeur choisie pour $\frac{\partial\theta}{\partial t}$ exerce son influence en imposant une loi particulière de pression $pH_2O = f(t)$. Nous verrons dans la suite de cette étude, au moyen de la thermogravimétrie, que la déshydratation de la goethite est un phénomène lent.

L'A.T.D., conçue pour l'étude des phénomènes transitoires, est utile pour dégrossir un problème. Elle permet de situer la température à laquelle une réaction devient évidente. Les tentatives des minéralogistes pour utiliser quantitativement l'A.T.D. ont l'avantage de la simplicité. Nous considérons cette méthode valable pour la comparaison entre échantillons semblables, et pour estimer un effet thermique global dans des conditions d'études particulières. Nous ne retiendrons pas cette méthode pour l'étude de la déshydratation de la goethite.

2°) - La calorimétrie de dissolution, méthode quantitative indirecte, est une application de la loi de Hess exprimant que "la chaleur perdue ou absorbée dans une réaction donnée est une constante, indépendante du chemin suivi".

Dans son principe, cette méthode consiste à mesurer séparément la chaleur de dissolution ΔH_A, d'un système de constituants $(x_1, x_2, \ldots x_n)$ pris dans un état initial A ; puis la chaleur de dissolution ΔH_B, du même système pris dans un état final B. Si les deux dissolutions sont réalisées complètement, dans le même solvant, à la même température θ, la différence $\Delta H_B - \Delta H_A$ représente l'énergie absorbée par le système au cours de sa modification isotherme, à la température θ, de l'état initial A en l'état final B :

$$\left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_{A,\theta} \rightarrow \left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_{\text{dissous},\theta} \quad -\Delta H_A$$

$$\left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_{B,\theta} \rightarrow \left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_{\text{dissous},\theta} \quad -\Delta H_B$$

$$\left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_{A,\theta} \rightarrow \left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_{B,\theta} \quad +\Delta H_B - \Delta H_A$$

Cette méthode, toute indiquée lorsque la réaction intéresse des corps à l'état condensé, implique 4 conditions :

a) - le système est défini dans l'état A et dans l'état B,

b) - l'état dissous est exactement le même après la dissolution du système, pris dans l'état A ou pris dans l'état B,

c) - la précision est suffisante pour que la différence entre ΔH_B et ΔH_A soit significative,

d) - la réaction $\left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_A \rightarrow \left[x_1, x_2, \ldots x_n\right]_B$ est possible à la température θ ; dans le cas contraire, il faut connaître l'enthalpie du système, dans chaque état A et B, entre la température de dissolution θ et la température de réaction θ'.

Remarque : la condition b) signifie aussi que la comparaison des chaleurs de dissolution est possible pour des concentrations strictement identiques, exclusivement (41) ; par suite, la compilation de mesures de chaleurs de dissolution d'origines diverses nécessiterait une connaissance précise des chaleurs de dilution. Dans un même laboratoire, il est possible d'assurer une concentration constante en solvant pour les deux dissolutions, et de connaître ainsi exactement la chaleur de transformation de A ⟶ B, bien que les chaleurs de dissolution A ⟶ C et B ⟶ C, puissent être mal définies ; étant bien entendu que l'état dissous C, est toujours exactement le même.

La calorimétrie de dissolution, primitivement développée par G. Tammann (42), est souvent utilisée pour l'étude des silicates (43), substances difficilement solubles ; d'autre part, nous avons cité les travaux de R. Fricke et de ses collaborateurs (32, 33), sur les oxydes de fer actifs.

L'étude des oxydes de fer cristallisés, par cette méthode, devient difficile dès que l'état de cristallisation de l'oxyde est un peu développé. W. A. Roth et ses collaborateurs, pour mesurer la chaleur de formation des oxydes, ont essayé de surmonter cette difficulté en opérant, soit avec un solvant rendu plus agressif par son utilisation à 96°C (44), soit en dissolvant un oxyde très divisé, préparé par oxydation de fer carbonyle (45). Cette dernière méthode n'est pas généralisable sans mesurer les chaleurs de cristallisation.

Le principe de la calorimétrie de dissolution convient à l'étude de notre problème, mais son application reste délicate.

1.1.4. NOS METHODES D'INVESTIGATION

Pour étudier la chaleur de déshydratation de la goethite sur des échantillons de divers états de cristallisation, nous devons employer conjointement plusieurs méthodes ; nous avons retenu les suivantes :

1°) - la calorimétrie de dissolution pour la mesure des effets thermiques,
2°) - la thermogravimétrie pour mesurer la teneur en eau,
3°) - les diagrammes X de Debye-Scherrer pour identifier les phases présentes et estimer la taille moyenne des cristallites,
4°) - l'adsorption isotherme d'Argon pour estimer la surface spécifique des substances très divisées, d'après la méthode de S. Brunauer, P. H. Emmet et E. Teller (46).

Apportons quelques précisions sur chacune de ces méthodes.

- La première, notre principale méthode d'investigation, déjà discutée au paragraphe précédent, exige la construction d'un calorimètre apte à l'étude des dissolutions lentes et résistant aux solutions très agressives. Un tel calorimètre doit être équipé d'un agitateur assurant une dispersion complète de l'échantillon à dissoudre et cependant, ce calorimètre doit être stable durant un temps de l'ordre de 1 heure. Pour conserver une concentration importante en solvant et n'introduire que de faibles effets de dilution (1 à 2 %), il faut utiliser une grande quantité de solvant, par exemple 400 g pour 1 g d'échantillon. Dans ces conditions, les élèvations de température sont faibles: 0,01 à 0,1°C. La recherche d'une précision de l'ordre de 1% impose alors une fidèlité de l'ordre de 0,000 5°C, au moins. Nous exposerons la solution que nous avons apportée à ce problème au chapitre 2.

Les 3 autres méthodes ont été appliquées dans les conditions les plus simples, suffisantes pour obtenir les renseignements auxiliaires recherchés.

- La teneur en eau a été étudiée essentiellement au moyen d'une thermo-balance ADAMEL réalisée d'après le montage de Chévenard. Les échantillons (2g) étaient contenus dans un creuset en alumine recristallisée, ils étaient soumis à un traitement isotherme dans un four en communication avec l'atmosphère ambiante du laboratoire. La température, comprise entre 20° et 1 000°C, était lue à l'aide d'un couple platine rhodié 13 % - platine et l'essai était poursuivi jusqu'à poids constant ; la sensibilité du tracé photographique était de 70 mm/0,1 g. Dans ces conditions, la stabilité était suffisante pour permettre de lire des variations relatives de poids de 0,05 % ; le résultat était confronté avec les pesées globales, avant et après traitements. Nous n'avons jamais recueilli l'eau dégagée ; l'analyse chimique et les diagrammes de rayons X nous ayant toujours garanti la simplicité du système étudié, $Fe_2O_3\ n\ H_2O$ avec $0 < n \leq 2$, nous avons admis que les variations de poids résultaient des variations de la teneur en eau.

- Les phases présentes (α FeOOH et α Fe_2O_3) étaient identifiées au moyen des rayons X, par la méthode des poudres de Debye-Scherrer. L'échantillon, contenu dans un capillaire de 0,3 mm en verre de Lindemann, tournait au centre d'une chambre de diffraction de 360 mm de circonférence ; il était bombardé par le rayonnement Kα d'une anticathode de cobalt excitée sous 30 kV et 10 mA ; le film, à double émulsion, était posé 3 heures. Ces enregistrements photographiques furent aussi utilisés pour l'évaluation de la taille moyenne probable des cristallites ; dans ce but, les raies intéressantes étaient photométrées, et leur largeur à mi-intensité mesurée. Nous avons appliqué la méthode de calcul, corrigée de la largeur instrumentale, exposée par A. Guinier (47) :

$$L = \frac{0,9\,\lambda}{\cos\theta \sqrt{\left(\Delta_{1(2\theta)}\right)^2 - \left(\Delta_{0(2\theta)}\right)^2}}$$

avec

L = longueur d'arête d'un cristallite cubique
λ = longueur d'onde
θ = angle de diffraction
Δ_1 = largeur de la raie étudiée
Δ_0 = largeur instrumentale

La largeur instrumentale limite, dans les conditions de prise des clichés, a été mesurée sur Ca F_2 et αFe_2O_3 très bien cristallisés.

- La surface spécifique des échantillons a été mesurée par la méthode B. E. T. La méthode consiste à mesurer la différence de pression existant entre 2 volumes égaux, dont l'un contient l'échantillon étudié et l'autre est vide, lorsque la masse de gaz condensable admise dans chaque volume croît régulièrement depuis une valeur très faible.

Tant que la couche d'adsorption est monomoléculaire, et la température constante, la relation linéaire suivante est vérifiée :

$$\frac{1}{\Delta P} \cdot \frac{P}{P_o - P} = a + bP \text{ à la température } \theta$$

P = pression au-dessus de l'échantillon
P_o = pression du gaz en équilibre avec son liquide à la température θ
ΔP = différence de pression entre le volume étudié et le volume témoin.

La surface spécifique molaire de l'échantillon ε, s'écrit alors :

$$\varepsilon = \frac{M}{m} \cdot \frac{K}{(a + b P_o)}$$

M = masse molaire
m = masse d'échantillon
K = constante de l'appareil
a) coefficients à déterminer au cours de
b) chaque mesure.

Les volumes sont préalablement tarés, leur égalité est contrôlée par l'admission d'un gaz, loin de sa température de liquéfaction. Nous avons appliqué cette méthode de mesure des surfaces au moyen d'un appareil enregistreur (BETograph . construit par M. A. T. à Brème, Allemagne). Dans cet appareil, la température d'expérimentation est imposée par de l'azote liquide en ébullition sous la pression atmosphérique, θ = -195, 8°C; le gaz de tarage est l'hélium, θ_l =-268, 9°C, et le gaz de mesure est l'argon, θ_l = - 185, 7°C, P_o = 206 Torrs à - 195, 8°C. L'appareil enregistre simultanément ΔP et P en fonction du temps, le relevé de plusieurs couples de valeurs de ces variables permet d'estimer graphiquement les coefficients a et b, caractéristiques de l'expérience d'adsorption, et ainsi de calculer la surface spécifique de l'échantillon. Le BETograph avait été étalonné en mesurant la surface d'une alumine de référence. Dans les meilleures conditions, la reproductibilité des mesures peut atteindre $\pm$ 1 %, lorsque la valeur absolue de la surface étudiée est de l'ordre de 20 m^2. La méthode suppose que l'échantillon est parfaitement dégazé avant la mesure, cette condition est parfois impossible à réaliser et l'incertitude attachée au résultat peut être alors bien supérieure à 1 %.

o

o o

1.2 - ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

1.2.1. ETUDE D'UN ECHANTILLON NATUREL DE GOETHITE.

Ces essais préliminaires avaient pour but de préciser les points suivants :

1°) - A quelle température faut-il calciner nos échantillons de goethite pour étudier le produit final de la réaction ?

2°) - Quelle importance faut-il accorder à l'eau en excès ?

3°) - Les mesures de chaleur de dissolution sont-elles possibles sur les échantillons minéralogiques du bassin Lorrain ?

En effet, la bibliographie (paragraphe 1.1.3) indique seulement un ordre de grandeur de la température à laquelle la cinétique de déshydratation devient importante ($\simeq$ 350°C par A.T.D.) ; l'eau est généralement supposée, soit de condensation si elle est chassée à 100°C, soit de combinaison si elle est chassée entre 100° et 1000°C, et les quelques mesures de chaleur de dissolution existantes concernent des préparations synthétiques.

Pour répondre à ces questions, nous avons commencé par étudier la substance minéralogique suivante, à l'aide de la thermobalance Chévenard, en identifiant les phases présentes au moyen des rayons X :

- bassin minier d'origine, OTTANGE III, couche jaune
- granulométrie des oolithes, 160 à 200 μ
- teneur en Fe_2O_3, 69,3 %.

Un premier examen, à une vitesse de chauffage constante de 150°/heure, entre 20° et 1000° C, nous a montré que le produit perd continuellement du poids, aussi bien avant, qu'après sa décomposition de goethite en oxyde ferrique et eau. Nous avons ensuite étudié la perte de poids maximale, à température constante, et la reprise de poids consécutive à un retour à l'atmosphère ambiante, en fonction de la température de calcination ; les *figures 1a, 1b et 1c* présentent ces résultats.

Nous constatons que :

a) - la déshydratation apparait vers 270° C,

b) - à 100° C, la perte de poids est de 1,3 %,

c) - de 100° à 270° C, la perte de poids augmente encore de 1,2 %,

d) - la perte de poids due à la seule décomposition est de 8% sur notre graphique, soit pratiquement la vérification du rapport stoechiométrique de 7,8 % pour cet échantillon contenant 69,3 % de Fe_2O_3,

e) - à 270° C, le temps nécessaire à la décomposition est supérieur à 2 heures,

f) - après calcination à 270° C, la reprise de poids à l'ambiante dépasse 1 % par heure,

g) - entre 270° et 400° C, la perte de poids s'accroît encore de 1 % pour 100°,

h) - de 400° à 1000° C, il subsiste une perte de poids, régulière mais faible : 0,25 % pour 100° C, et les diagrammes de rayons X nous ont montré par ailleurs que la maille de αFe_2O_3 tend à diminuer légèrement de dimensions. Cet ensemble d'observations laisse supposer que certaines impuretés de la limonite sont progressivement décomposées en produits volatils et en produits solides qui s'insèrent par substitution dans le réseau de l'oxyde ferrique et en réduisent les dimensions.

i) - Pour compléter ces informations, nous avons mis notre échantillon, à 20° C, dans une enceinte sous vide entretenu à la pression de 5.10^{-3} Torr; la perte de poids n'a été que de 0,8 %.

Enfin, nous avons essayé de dissoudre cet échantillon naturel dans des conditions voisines de celles adoptées pour les mesures définitives ; voici (tableau I), les résultats pour le produit cru et les produits calcinés.

Température de calcination	cru	300 - 350° C	950°C
Dissolution durée en heures	1,5	2,5	> 5
Insoluble %	3	4	19

TABLEAU I

Ces essais nous permettent de répondre aux 3 questions posées en tête de ce paragraphe :

1°) - il faut calciner les échantillons naturels vers 300° C, pour décomposer sûrement toute la goethite présente en oxyde ferrique et en eau ;

2°) - l'eau excédentaire au rapport stoechiométrique est probablement fixée à la surface de l'échantillon ; cette eau est chassée en partie avant la décomposition et en partie après (notons que la température critique de l'eau est située vers 400°C) ; un séchage sous vide est inefficace, l'hygroscopicité des produits exclut la manipulation d'échantillons anhydres ;

3°) - Par suite de la présence des constituants secondaires (18 %), la durée de dissolution d'une limonite et la quantité d'insoluble prennent des valeurs inadmissibles ; des mesures de chaleur de dissolution, dans ces conditions, seraient entachées d'une erreur très difficile à évaluer.

Cette approche du problème précise plusieurs points que la bibliographie n'avait pas élucidés.

Nous concluons que :

1°) la décomposition isotherme

$$2 \alpha Fe\,00H \rightarrow \alpha Fe_2O_3 + H_2O$$

se produit près de 100° au-dessous de la température du pic de l'A. T. D.

2°) l'hygroscopicité très marquée explique les écarts au rapport stoechiométrique :

$$\frac{H_2O}{Fe_2O_3} = 1,$$

et exclut pratiquement la mise en oeuvre d'échantillon anhydre ; elle interdit le dosage de la goethite, dans un mélange d'oxydes par la seule connaissance de la teneur en eau.

3°) l'étude de la chaleur de déshydratation au moyen de la calorimétrie de dissolution suppose l'existence d'une goethite exempte de constituants secondaires ; ceci nécessite la préparation d'échantillons synthétiques.

1.2.2. PREPARATION D'ECHANTILLONS SYNTHETIQUES.

L'obtention de la goethite au laboratoire a fait l'objet de plusieurs descriptions, spécialement par J. Böhm (11) et R. Fricke et P. Ackermann (32). Il faut toujours partir d'une solution de fer ferrique, précipiter puis laver le gel d'hydroxyde. Le vieillissement permet d'obtenir une matière dure, contenant de l'eau, et pouvant présenter aux Rayons X les raies de $\alpha FeOOH$ et de αFe_2O_3 ; par calcination on obtient toujours αFe_2O_3. Les conditions de précipitation et le mode de vieillissement pratiqués sont des facteurs déterminant la couleur et la nature du produit finalement obtenu, son degré de cristallisation et sa teneur en eau. Le contrôle de ces facteurs est toutefois délicat et plusieurs préparations sont nécessaires pour obtenir le produit sous la forme recherchée.

Bien qu'il soit possible de partir de $FeCl_3$, nous en avons rapidement écarté l'emploi pour éviter la précipitation de chlorures difficiles à chasser par lavage ; nous avons préparé tous les échantillons définitifs en précipitant une solution de $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ par NH_4OH. Après lavage et essorage répétés, la substance est vieillie entre 20° et 150°C, soit sous vide, soit à l'air atmosphérique, soit en autoclave dans l'eau pure ou dans une solution de KOH ; dans ce cernier cas, la substance est de nouveau lavée et essorée à la centrifugeuse.

1.2.3. DESCRIPTION DES MODES OPERATOIRES DE PREPARATION.

Nous avons suivi le mode opératoire indiqué par R. Fricke et P. Ackermann (32), mais nous avons appliqué plusieurs procédés de vieillissement. Voici une brève description du mode de préparation et de ses variantes.

Nature, pureté et quantité des matières premières utilisées pour la préparation de 30 g de goethite synthétique:

A) $Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$ (non précipité par $NH_3 < 0,1\%$) en solution normale
B) NH_4OH (carbonates $< 0,003$ %, non volatil $< 0,002\%$) en solution 4 normale
C) K O H ..... en solution 2 normale
D) H_2O ..... 50 litres

Précipitation à 20°C et vieillissement

1°) - La précipitation de l'hydroxyde ferrique est obtenue en versant très lentement B dans A et en agitant très vivement; dans ces conditions, il est possible de ne verser que la quantité de NH_4OH juste nécessaire à la prise du gel. Si le mélange est pratiqué inversement (A dans B), le précipité est moins homogène.

2°) - Le précipité est décanté, puis il est dispersé dans 5 litres de H_2O, ensuite décanté, enfin essoré sur papier filtre en double épaisseur ou centrifugé. Le lavage et l'essorage sont répétés 5 fois, ensuite un échantillon est prélevé pour la recherche des ions NO_3H^- et NH_4^+. La teneur en azote reste de l'ordre de 3.10^{-3} g pour 1 g de Fe_2O_3.

3°) - a) Vieillissement sous pression réduite. Le gel est séché à 20°C sous un vide entretenu, obtenu par une pompe à palette, et atteignant 10^{-4} atmosphère à la fin de la dessication.

Vieillissement à la pression atmosphérique.

3°) - b) Le gel est sèché naturellement à l'ambiante : 20°C.

3°) - c) Le gel est sèché à l'étuve : 90°C.
Dans ces 2 cas, le produit sec est très dur et de couleur brune.

Vieillissement en autoclave.

3°) - d) Le gel est mélangé à son volume de la solution C (KOH, 2N). Cette boue remplit la moitié d'un autoclave d'acier gaîné d'argent pur ; l'étanchéité est assurée par un joint torique en élastomère, le produit à traiter n'est pas au contact du

joint. L'autoclave est porté 5 heures à 145°C. Après traitement, la boue est de couleur jaune.

3°) - e) Même traitement qu'en 3°) d), mais avec une solution beaucoup moins concentrée (p. ex KOH, 0, 2 N). La boue obtenue est de couleur rouge orangé.

3°) - f) Même traitement qu'en 3°) d), mais la solution est simplement de l'eau pure. La boue obtenue est de couleur rouge.

4°) - Le produit de cuisson à l'autoclave est lavé dans 5 litres d'eau, une dispersion est assurée par un mélangeur mécanique à grande vitesse ; après décantation le produit est centrifugé. Ces opérations sont généralement répétées 5 fois, un échantillon est alors prélevé pour la recherche du potassium.

5°) - La boue est sèchée progressivement entre 70° et 120° C.

Remarque : Tous les lavages entraînent de la matière, et la quantité restante, utilisable, est de l'ordre de 25 à 30% de la quantité traitée. Toutes les préparations sont ensuite broyées au mortier d'agate, puis tamisées au tamis en fils d'acier inoxydable de 65 ou 35 microns de largeur de maille. L'analyse chimique révèle une teneur en azote de 0, 005 % environ, et une teneur en potassium inférieure à 0, 01 %.

1. 2. 4. INCIDENCES DU MODE DE VIEILLISSEMENT SUR LES CARACTERES DES ECHANTILLONS.

Nous avons indiqué au paragraphe **1. 2. 2.** que les conditions de préparation des échantillons conditionnent leurs propriétés, mais que le contrôle de ces facteurs est délicat. Cependant, les variantes de vieillissement que nous avons employées nous ont permis de constater plusieurs fois, que la goethite synthétique peut être obtenue à coup sûr par les modes de vieillissement suivants :

- 3°)c), séchage à 90°C, à la pression atmosphérique
- 3°)d), cuisson à l'autoclave dans KOH, 2N, à 145°C.

Une substance mal cristallisée, contenant de la goethite mais aussi parfois un peu d'oxyde ferrique, peut être obtenue par les modes de vieillissement suivants :

- 3°)a), séchage à 20° C, sous pression réduite,
- 3°)b), séchage à 20° C, sous pression atmosphérique,
- 3°)e), cuisson à l'autoclave dans K0H dilué à 0,2N, à 145 C.

L'oxyde ferrique est exclusivement obtenu par les traitements suivants :

- 3°)f), cuisson à l'autoclave dans H_20 pure, à 145°C
- 3°)g), calcination prolongée à 300° C, d'un produit quelconque des traitements 3°)a), 3°)b), 3°)c), 3°)d), 3°)e).

Tous les échantillons obtenus par les modes de vieillissement décrits précédemment contiennent de l'eau, et seule, une calcination à 1000° C peut chasser d'une manière presque irréversible toute l'eau fixée sur les oxydes étudiés. Les préparations de goethite synthétique contiennent d'autant moins d'eau que leur état de cristallisation est meilleur. Entre les produits obtenus par les vieillissements 3°)a), 3°)b), 3°)c), 3°)d), il y a généralement une diminution de la teneur en eau de 3°)a) à 3°)d); enfin leurs courbes de déshydratation, relevées au moyen de l'analyse thermopondérale isotherme, sont assez différentes comme le montre la *figure 2*. L'échantillon n° 4, retient relativement peu d'eau, bien qu'il ait été obtenu au moyen du vieillissement 3°)c), mais le gel avait été produit par pH décroissant : cette substance s'est révélée hétérogène aux rayons X, c'est un mélange de αFe00H et de $\alpha Fe_2 0_3$. Toutes les autres courbes sont relatives à des échantillons obtenus par le vieillissement d'un gel précipité à pH croissant. *La figure 3* présente le schéma de préparation des oxydes étudiés et indique la température à laquelle une substance ne contient plus que 1/2 molécule d'eau. Cette température semble liée à l'état d'organisation cristalline de l'échantillon considéré. Pour mettre spécialement en évidence l'influence de l'état d'organisation sur la température de décomposition, nous avons soumis simultanément au même traitement thermique les échantillons 1 et 3 de la *figure 2*, ne différant entre eux que par la taille de leurs cristallites.

La *figure 4* présente les résultats de cet essai. L'échantillon 3 développe uniquement les cristaux de αFe00H, alors que l'échantillon 1 commence par développer les cristaux de αFe00H puis ceux-ci diminuent au profit des cristaux de $\alpha Fe_2 0_3$. La *figure 5* montre l'influence d'un traitement humide sur la croissance des cristaux et le peu de crédit qu'il faut accorder à la couleur des produits divisés ; une teinte rouge peut être obtenue avec αFe00H ou $\alpha Fe_2 0_3$.

Nous concluons que :

1° - : l'effet d'une calcination entre 100° et 200° C dépend beaucoup de l'état d'organisation initial ;

2° - : la couleur des échantillons ne permet pas de distinguer sûrement αFe00H de $\alpha Fe_2 0_3$.

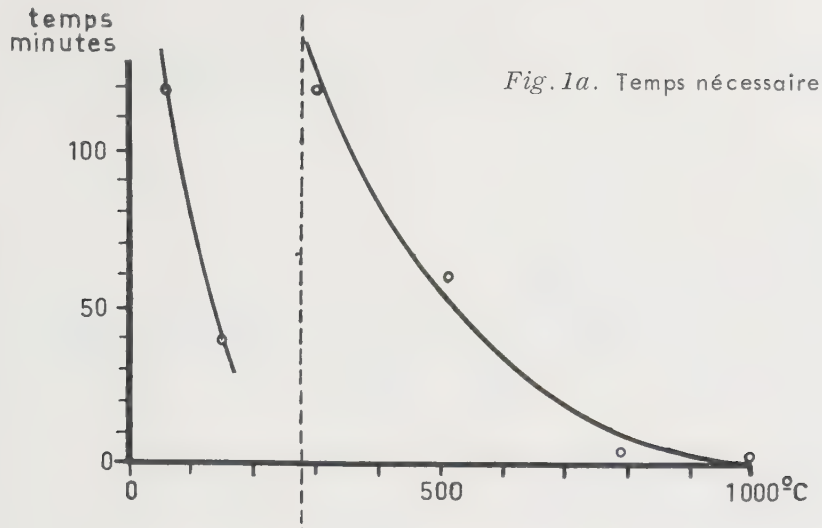


Fig. 1a. Temps nécessaire à la perte de poids maximale.

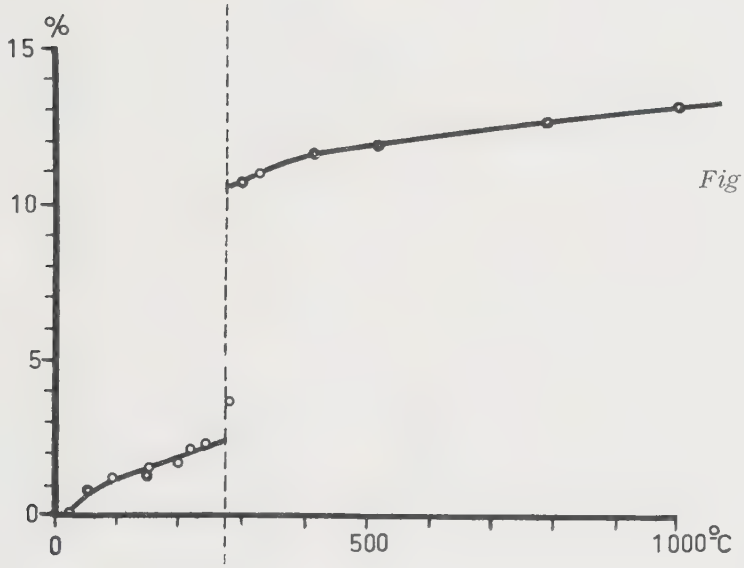


Fig. 1b. Perte de poids maximale.

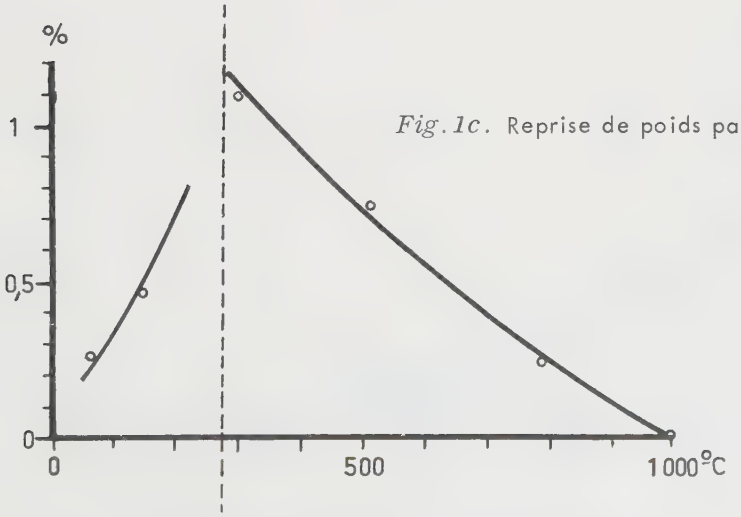
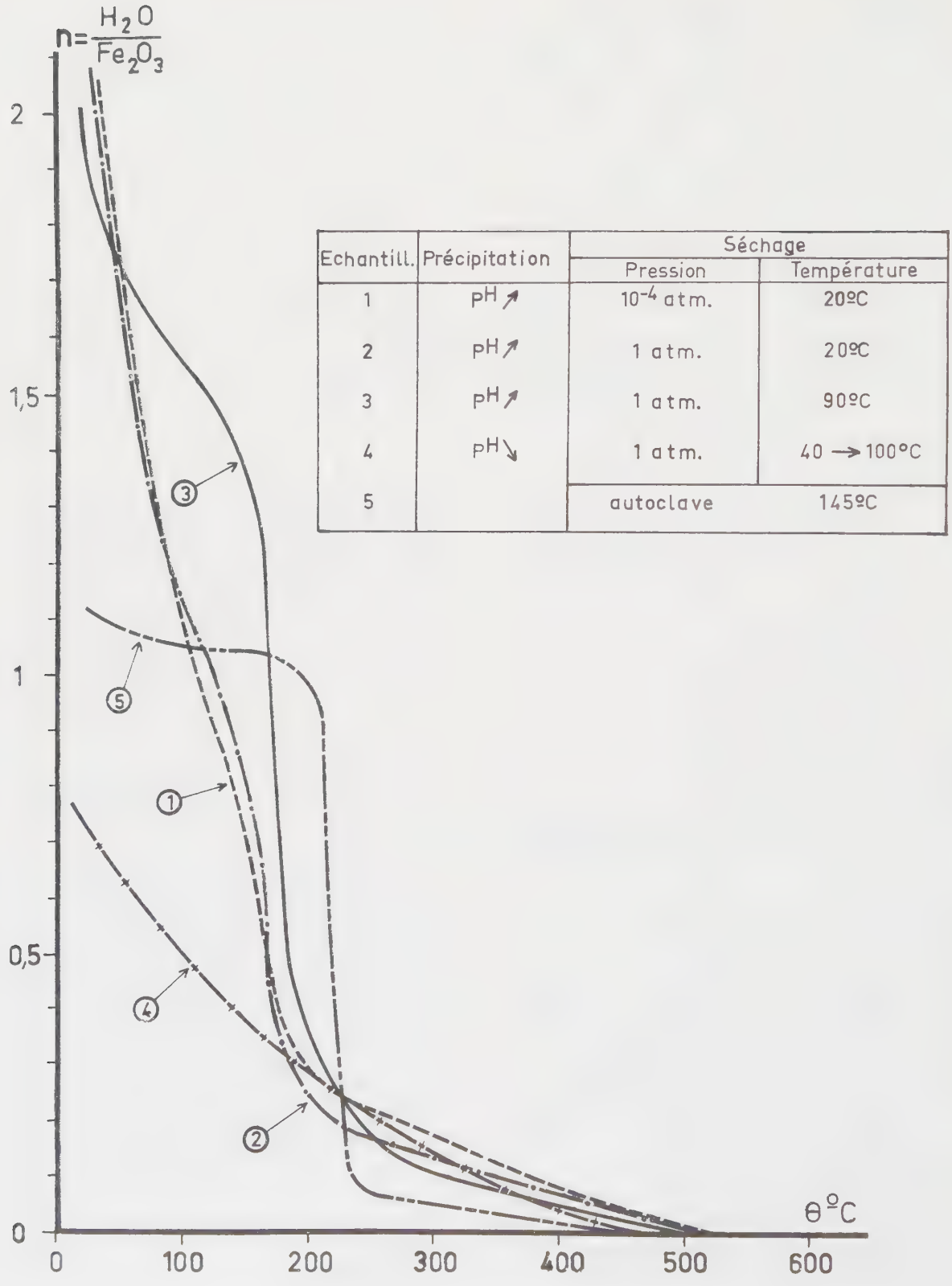


Fig. 1c. Reprise de poids par heure au retour à l'ambiante.

Fig. 1. Thermogravimétrie d'un échantillon naturel de goethite



Echantill.	Précipitation	Séchage	
		Pression	Température
1	pH ↗	10^{-4} atm.	20ºC
2	pH ↗	1 atm.	20ºC
3	pH ↗	1 atm.	90ºC
4	pH ↘	1 atm.	40 → 100°C
5		autoclave	145ºC

Fig. 2. Thermogravimétrie d'échantillons synthétiques Fe_2O_3, $n\,H_2O$

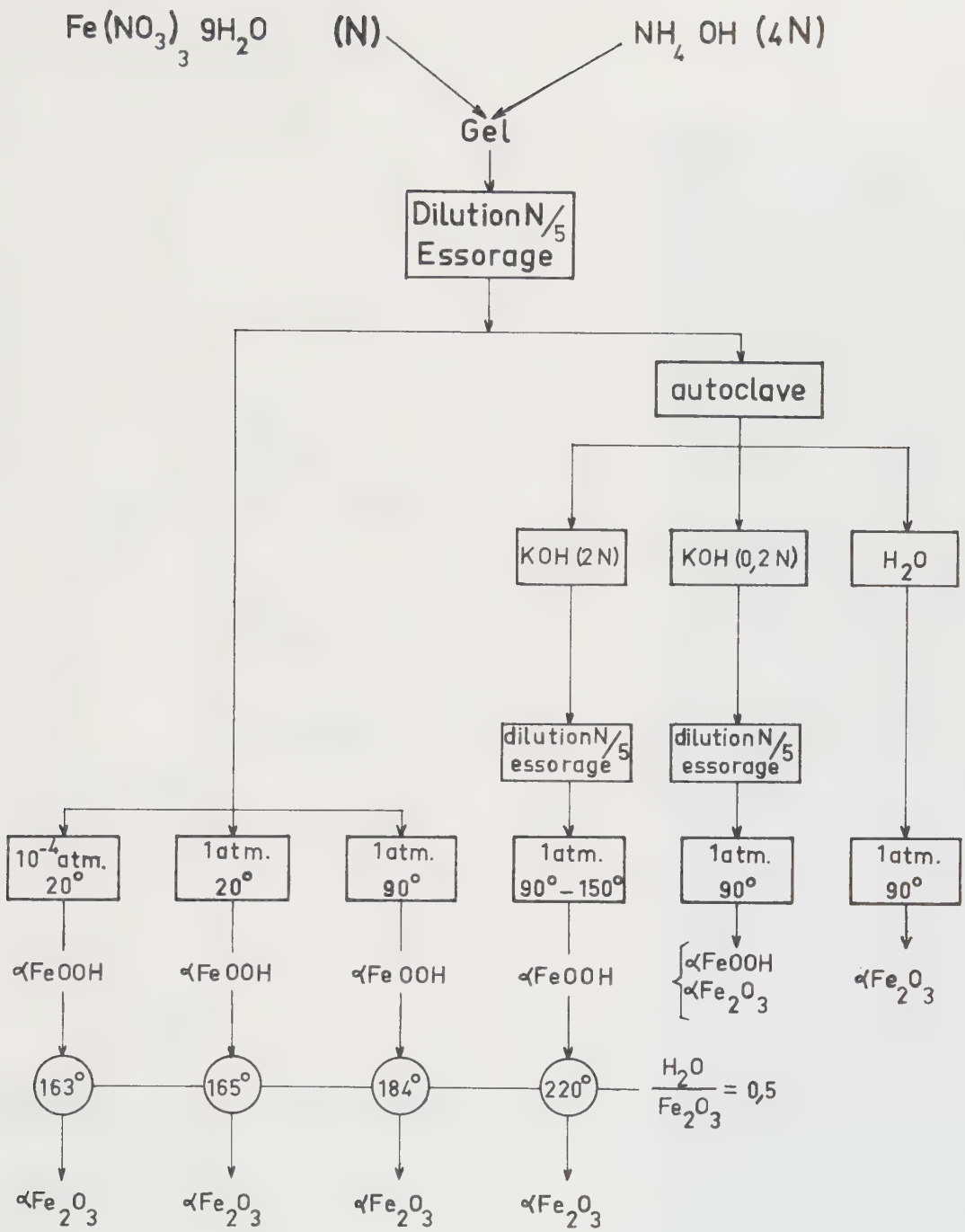


Fig. 3. Schéma de préparation des échantillons synthétiques.

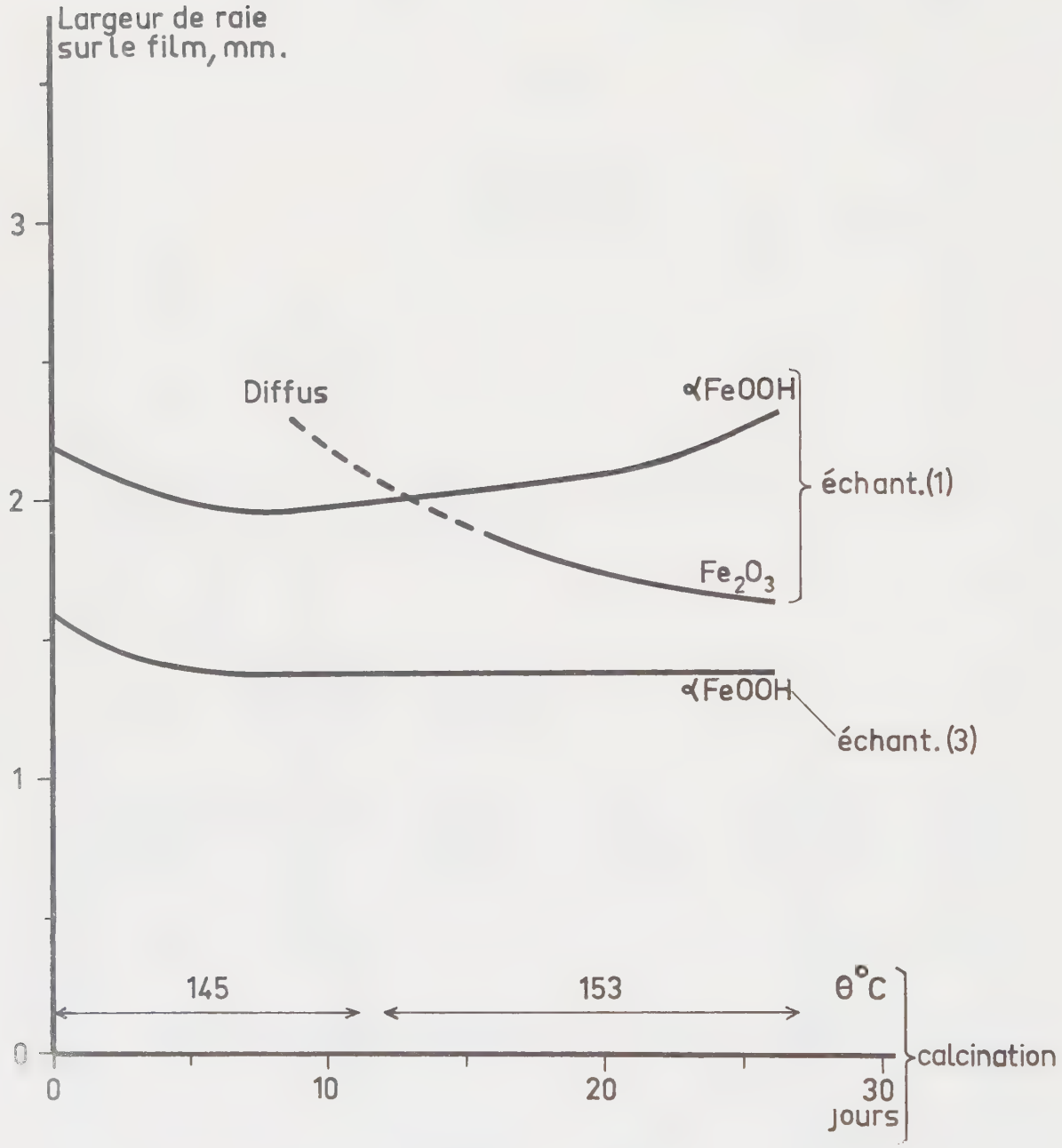


Fig. 4. Déshydratation et recristallisation de deux goethites.

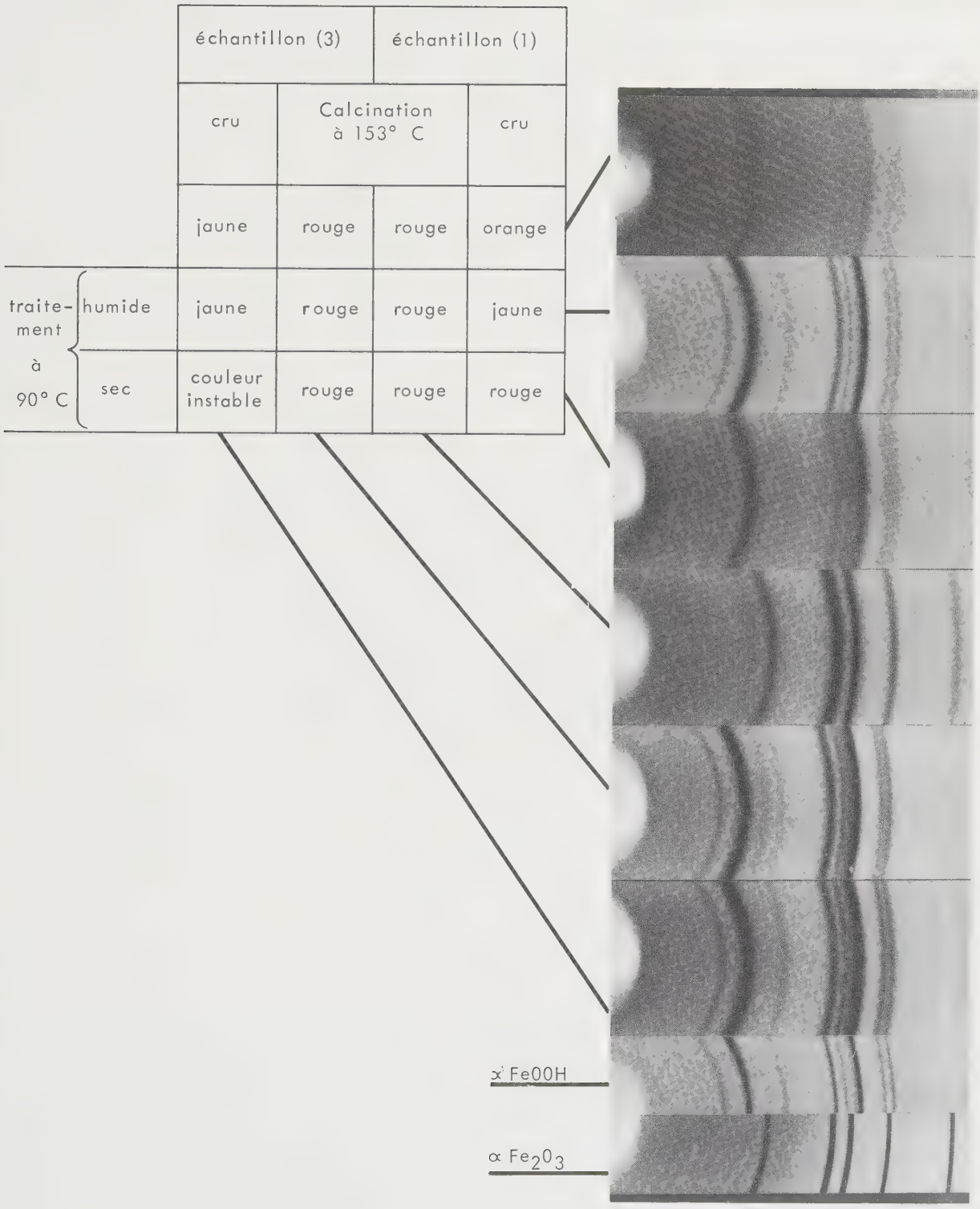


Fig. 5. Traitement humide, couleur des produits, croissance des cristaux.

2. - CALORIMÉTRIE DE DISSOLUTION

2.1 - LE CALORIMÈTRE

2.2 - ÉTALONNAGE

2.3 - DISSOLUTION DES ÉCHANTILLONS DE GOETHITE ET D'OXYDE FERRIQUE

2.1 - LE CALORIMÈTRE

2.1.1. LES CALORIMETRES A DISSOLUTION CLASSIQUES.

Il existe de nombreuses réalisations de calorimètres à dissolution. Sous sa forme classique, il est constitué essentiellement d'un vase de Dewar et d'un thermomètre à mercure. La solution est agitée par une petite hélice, l'échantillon à dissoudre est introduit dans l'appareil juste au moment de commencer la dissolution. L'ensemble du dispositif est contenu dans un thermostat imposant la température de convergence du calorimètre. L'élévation de température observée est la résultante de l'effet thermique de la réaction et de l'échange thermique entre le calorimètre et le thermostat. Ce dispositif simple permet de déterminer correctement des effets thermiques importants mis en jeu dans un temps réduit.

L'étude soignée de substances difficilement solubles exige la construction d'appareils plus compliqués. Souvent les enceintes de réaction sont en métaux nobles : platine par R. Wietzel (48), par F. Newman (49), par H. E. Schwiete et A. Pranschke (50), ou en or par T. Thorwaldson, R.R. Edwards et E.C. Bailey (51), ou encore en argent fin, R. Fricke et B. Wullhorst (52), même en tantale par C.G. Maier (53). Des résines synthétiques furent employées sous forme de films protecteurs par E.S. Newman et Wells (54), de revêtements par J.H.E. Jeffes, F.D. Richardson et J. Pearson (55).

La vitesse de dissolution est accélérée en produisant la réaction à une température de 77°C, W.A. Roth et H. Troitzsch (56), ou 73° C, D.R. Torgeson et T.G. Sahama (57), dans des solutions acides concentrées.

Les élévations de température peuvent être repérées d'une manière sensible en mesurant la variation de résistance électrique d'éléments métalliques, J.C. Southard (58), en appliquant les idées générales de C.W. Siemens (59). L'utilisation de couples thermoélectriques a été brillamment illustrée par la mesure des flux de chaleur dans le micro-calorimètre de Tian - Calvet (60).

Une meilleure précision peut être espérée par un fonctionnement adiabatique en asservissant la température de l'enceinte extérieure à l'aide de circuits électroniques comme l'ont fait G.C. Benson, E.D. Goddard et C.A.J. Hoeve (61).

2.1.2. PARTICULARITES DE NOTRE DISPOSITIF.

Pour réaliser le calorimètre faisant l'objet du présent travail, nous avons recherché un matériau courant, présentant une inertie chimique suffisante dans les conditions d'emploi et une bonne conductibilité thermique. Nous avons ainsi sélectionné le graphite. Sous sa forme habituelle, la porosité en interdisait l'utilisation, mais sous la forme de graphite imprégné d'une résine thermodurcissable (Graphilor de la Sté Le Carbone Lorraine), il est étanche aux liquides. La conductibilité thermique de cette substance est 3 fois plus faible que celle du cuivre, mais 5 fois plus grande que celle d'un acier inoxydable courant. Un inconvénient du graphite est sa relative fragilité, ce qui impose la réalisation d'une enceinte de réaction suffisamment épaisse (environ 1 cm). Cette obligation augmente en principe le temps nécessaire à la mise en équilibre thermique, mais en fait cette caractéristique n'est pas apparente lors de dissolutions lentes ; il est néanmoins évident que la capacité calorifique du récipient vide ("masse en eau parasite") serait plus faible avec un métal utilisé en feuille mince, nous verrons par ailleurs que, dans notre montage, la sensibilité de détection reste suffisamment élevée. Cette épaisseur de l'enceinte de réaction a été mise à profit pour mettre en réserve deux échantillons (volume maximal = 2 x 6cm^3) dans le calorimètre lui-même. Cette disposition permet de mettre les échantillons à dissoudre en équilibre thermique préalable avec le solvant, elle autorise la dissolution successive ou simultanée de 2 charges de nature identique ou différente, par exemple : les composants d'une part et le composé d'autre part, ou bien de séparer des composants qui réagiraient entre eux s'ils étaient mis en présence l'un de l'autre.

Cet appareil, sommairement décrit dans une communication aux Comptes Rendus (62), est représenté schématiquement sur la *figure 6*. Les échantillons sont en réserve dans les porte-échantillon (I) ; celui de gauche est en position d'attente, celui de droite vient de répandre l'échantillon pulvérulent, sa descente a été commandée par l'axe (A) et le poussoir (D). Après sa chute, le porte-échantillon reste suspendu au couvercle par un fil de Téflon ; cette disposition permet de disperser la substance pulvérulente dans le solvant soumis à une agitation particulièrement efficace. L'enceinte de réaction reste étanche au cours de toutes les manoeuvres.

Les élévations de température sont détectées à l'aide d'un montage thermométrique à thermistance. L'échange thermique entre le calorimètre et son environnement est continuellement contrôlé au moyen d'un asservissement en température de l'enceinte extérieure.

L'étalonnage électrique est utilisé avant et après chaque mesure de chaleur de dissolution.

Ces différentes particularités sont détaillées dans les paragraphes suivants. La *figure 7* présente le schéma fonctionnel du calorimètre et la *figure 8*, une vue de l'ensemble dans le laboratoire.

L'ETANCHEITE.

L'enceinte de réaction en graphite imprégné comprend essentiellement : un corps cylindrique (J), un couvercle (F), 2 porte-échantillon (I) avec leurs poussoirs (D), un agitateur (M) à 4 pales (P) et 2 sondes tubulaires fermées à leur extrémité inférieure, destinées à contenir les dispositifs électriques de mesure (N) et d'étalonnage (L). Ces différentes pièces sont assemblées entre elles d'une manière étanche, soit par l'emploi d'un ciment spécial s'il s'agit d'éléments fixes, soit par l'emploi de joints toriques en Viton (copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène) s'il s'agit d'éléments en mouvements ou démontables. Cet élastomère fluoré ne gonfle que très peu (q. q %) en présence d'acides concentrés. Il conserve une souplesse remarquable jusqu'à 200° C (63). L'enceinte de réaction est contenue dans une enveloppe métallique (G) dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques en caoutchouc butyl et par des passages de courant étanches. L'espace compris entre l'enveloppe (G) et le calorimètre proprement dit est seulement rempli d'air à la pression atmosphérique, des essais de mise sous vide s'étant révélés très délicats et superflus.

L'AGITATION.

La mise en solution de substances difficilement solubles exige une dispersion énergique des échantillons pulvérulents dans le solvant. Ce résultat ne peut être atteint qu'au prix d'une agitation violente tout en assurant l'étanchéité du calorimètre ; mais la présence de joints efficaces risque d'être la source d'échauffements locaux à caractère erratique par suite d'un broutement ; il s'ensuit alors des perturbations incontrôlables du régime thermique, inadmissibles au cours de la mesure de faibles effets thermiques ainsi que nous l'avons vérifié lors de nos premiers essais. D'autre part, une agitation à grande vitesse de rotation peut maintenir en dispersion une masse importante de poudre et laisser cependant un dépôt en certaines zones du fond du calorimètre. Pour éviter ces défauts, le calorimètre est équipé d'un agitateur (M) à 4 pales (P) brassant la solution dans l'espace où pourrait se déposer la substance à dissoudre. Les pales épousent la forme de la partie inférieure du calorimètre avec un jeu faible (1 mm). L'essai en cuve de verre nous a enseigné qu'à la vitesse de 75 tr mn, un agitateur de ce type était capable de maintenir plusieurs grammes d'oxyde ferrique pulvérulent à l'état dispersé, sans aucun dépôt (*figure 9*). Dans ces conditions, l'agitation de 0,7 litre d'eau dissipe une puissance de 24 calories heure. Les dimensions de cet agitateur, la fragilité du graphite et le faible jeu recherché ont imposé une réalisation mécanique de précision ; l'agitateur est muni d'un tourillon conique reposant sur une butée de plus faible conicité, ces 2 pièces (O) sont en Téflon. Ce montage auto-centreur est complété par une coiffe (H), également en Téflon, qui recouvre l'axe d'agitation à la traversée du couvercle, à l'endroit où le frottement sur les joints toriques assure l'étanchéité. L'ensemble de ces moyens permet d'obtenir un frottement très doux malgré la nécessité d'assurer une étanchéité sur un arbre tournant ; il en résulte un effet thermique parasite très faible et constant ne perturbant pas le fonctionnement du calorimètre.

2.1.3. LA MESURE DES ELEVATIONS DE TEMPERATURE, LA SENSIBILITE.

Le mesure d'une variation de température est avantageusement faite au moyen d'une méthode électrique dont la souplesse permet la transmission à distance et l'enregistrement de l'information thermique. Nous avons écarté l'emploi des couples thermoélectriques pour lesquels l'application à la thermométrie de précision nécessite un grand nombre d'éléments, cette solution est plus indiquée en thermométrie différentielle. Nous avons retenu les possibilités offertes par les thermomètres à résistance.

Il faut remarquer qu'en thermométrie par circuits électriques, toute indication résulte de la comparaison entre la variation des propriétés électriques de l'organe thermosensible et la variation des propriétés électriques de l'organe de référence. Cette vérité élémentaire signifie, en particulier, que dans l'emploi des thermomètres à résistance, la précision des mesures dépend aussi de l'insensibilité du montage de mesure à la température ambiante.

Soit un circuit dans lequel le thermomètre a une sensibilité α_1 à la température θ_1, et la résistance de référence a une sensibilité α_0 à la température θ_0 ; un même déséquilibre peut être imputable selon les cas :

- soit au produit $\alpha_1 . \Delta\theta_1$
- soit au produit $\alpha_0 . \Delta\theta_0$

Pour mesurer avec précision $\Delta\theta_1$, il faut que le circuit de mesure soit d'une stabilité de température $\Delta\theta_0$ telle que :

$$\Delta\theta_0 < \frac{\alpha_1}{\alpha_0} . \Delta\theta_1$$

Par exemple, le coefficient de température d'un thermomètre à résistance de platine α_1, est égal à $4.10^{-3}/°C$ et le coefficient de température d'une résistance de référence en constantan α_0, est égal à $10^{-5}/°C$; le rapport $\frac{\alpha_1}{\alpha_0} = 400$. Ceci signifie que le circuit de mesure est 400 fois moins sensible à la température que ne l'est la sonde thermomètre. Pour mesurer sûrement une variation de température de 0,000 2°C, il faudrait dans ce cas, maintenir les résistances du circuit de mesure à une température variant de moins que 0,08° C. L'utilisation d'un organe thermosensible constitué d'un matériau semi-conducteur permet d'atteindre une sensibilité 10 fois plus grande que celle des résistances métalliques, et il est même possible d'assurer une fidélité de la valeur absolue mesurée, au moins aussi bonne que celle permise par les meilleurs thermomètres à mercure (64).

Dans notre calorimètre, les élévations de température sont détectées au moyen d'une thermistance aiguille mesurant 2 000 ohms à 25° C et dont la résistance diminue de 3 à 4 % par degré d'élévation de la température $[\alpha_1 = 3 \text{ à } 4.10^{-2}/°C]$

Cette thermistance est insérée dans un pont de Wheatstone alimenté sous une tension constante *(figure 10)*. Le déséquilibre du pont est enregistré à l'aide d'un potentiomètre électronique déviant de 30 cm/100 µV. L'ensemble du montage est disposé dans un laboratoire dont la température est régulée à ± 0,2° C. L'amplitude de cette régulation pourrait engendrer au maximum une incertitude de $\pm \frac{10^{-5}}{3.10^{-2}} \times 0,2$, inférieure en valeur absolue à 10^{-4} °C.

La tension d'alimentation du circuit de mesure conditionne la sensibilité du montage et impose un échauffement parasite dû au courant de mesure. Cet échauffement permanent est inévitable ; il permet de suivre intégralement l'effet thermique étudié, mais il doit rester faible pour 2 raisons :
a) par ce que c'est un effet parasite,
b) pour ne pas vieillir la thermistance et ne pas en altérer sa stabilité.

Pour une tension d'alimentation de 1,018 V, reproduite avec une précision de ± 0,02 % par comparaison avec une cellule électrochimique du type "élément Weston", le courant dans la thermistance (N) est de l'ordre de 3 à 7.10^{-4} ampère, selon la température, y dissipant environ 0,2 calorie/heure. Dans ces conditions, le potentiomètre dévie de 6 mm/0,001° C, la précision et la stabilité du tracé étant de 0,5 à 1 mm.

2.1.4. - L'ASSERVISSEMENT EN TEMPERATURE.

Un calorimètre à dissolution parfaitement isolé présenterait une élévation régulière de sa température, même en l'absence de toute réaction de dissolution : cette élévation serait dûe aux effets thermiques parasites provenant principalement de l'agitation. Un calorimètre réel échangeant de l'énergie avec un thermostat présente une variation de sa température dépendant, entre autres facteurs:

- de la différence de température entre le thermostat et le calorimètre,
- de l'importance des effets thermiques permanents,
- de la dimension ainsi que de la qualité des surfaces en regard.

A l'équilibre, la surface extérieure du calorimètre réel est à la température θ', et la surface intérieure de l'enveloppe soumise au thermostat est à la température θ'' ; ces températures sont reliées à l'effet thermique parasite permanent q, par un coefficient τ, caractéristique de l'appareil, que nous appellerons : coefficient de transfert de la chaleur entre le calorimètre et son enveloppe:

$$\theta' - \theta'' = q/\tau$$

Dans notre montage, le coefficient τ vaut 360 cal/°C/heure ; la température θ' de la surface extérieure du calorimètre est indiquée par la thermistance (E) et celle de l'enveloppe en regard est indiquée par la thermistance (K). Les informations de ces 2 thermosondes sont comparées à l'entrée d'un régulateur électronique, dont la sortie contrôle le chauffage du bain d'eau contenant l'enveloppe G.

L'ensemble : 2 thermosondes + régulateur électronique + asservissement de la température de l'enveloppe + transfert de chaleur entre le calorimètre et son enveloppe extérieure, constitue une chaine de régulation bouclée permettant au calorimètre de fonctionner toujours à sa température de convergence au cours de la période initiale, de la période principale et de la période finale de calorimétrie . Le fonctionnement du calorimètre n'est donc pas à proprement parler adiabatique, puisqu'il échange de l'énergie, mais en quelque sorte pseudo-adiabatique, puisque la quantité d'énergie perdue est contrôlée et toujours égale à la quantité d'énergie dissipée par l'agitation et les circuits de mesure et de contrôle. En d'autres termes, *la somme des effets parasites permanents est annulée*, en contrôlant un facteur, à savoir : la différence de température entre la surface extérieure du calorimètre et son environnement immédiat. Si le réglage des éléments de la chaine de régulation était parfait, la température du calorimètre resterait rigoureusement constante en l'absence de réaction de dissolution ; mais en réalité, une faible dérive résiduelle est difficile à éviter, une valeur de 0,001°C/heure, par exemple, reste admissible et ne conduit souvent qu'à une correction infime de l'effet thermique à mesurer, de l'ordre de 0,2 %.

2.2 - ÉTALONNAGE

2.2.1 - LES ETALONNAGES NECESSAIRES.

Souvent en calorimétrie on s'attache à repérer soigneusement les variations de température exprimées en degrés C, et on associe ces mesures à la détermination de la "masse en eau" équivalente au calorimètre. Ce procédé implique 2 étalonnages :

- celui du thermomètre,
- celui du calorimètre.

En fait, il est suffisant de déterminer globalement la relation existant entre l'énergie mise en jeu et l'indication affichée par l'organe thermosensible. Ceci revient à considérer le calorimètre comme un appareil destiné à la seule mesure de l'énergie thermique et donc directement gradué en calories.

Il est certes beaucoup plus important de vérifier l'exactitude des résultats obtenus avec chaque calorimètre, en mesurant l'effet thermique correspondant à une réaction bien connue, considérée comme standard, et permettant de relier immédiatement entre elles toutes les déterminations de tous les laboratoires.

2.2.2 - ETALONNAGE DE LA THERMISTANCE.

L'étalonnage d'une thermistance est une opération longue et délicate. Au cours d'une étude antérieure (64), nous avions procédé à un tel étalonnage par comparaison avec des thermomètres à mercure gradués au $\frac{1}{100}$°C et vérifiés au National Physical Laboratory (Teddington, Grande Bretagne). Les pointées, entre 22, 5 et 28, 5°C, étaient faites au cathétomètre et permettaient une lecture à $\pm \frac{1}{1000}$°C.

Il était apparu que la dispersion des observations autour de la fonction empiriquement établie était de ± 0, 002°C, limite d'exactitude des thermomètres à mercure dont nous disposions. En 2 années, aucune dérive n'avait été décelée ; ce résultat était atteint moyennant l'usage d'un courant de mesure faible, 100 μ A reproduit avec une précision de ± 0, 01 % et dissipant 0, 3 m W.

Le calorimètre à dissolution, objet de la présente étude, devant fonctionner entre 20° et 80°C, il aurait été nécessaire d'étalonner notre thermistance de mesure dans ce même intervalle de température, ce qui aurait nécessité l'emploi d'un thermomètre à résistance de platine de grande précision et engagé un travail important.

Nous avons exposé dans le paragraphe précédent les raisons qui militent en faveur de l'abandon de cette sujétion, en conséquence, nous avons seulement relevé approximativement la relation : température-résistance de la thermistance et uniquement à titre indicatif *(figure 11)*.

2.2.3 - ETALONNAGE ELECTRIQUE.

L'étalonnage électrique est un procédé commode, usuel pour déterminer la masse en eau équivalente au calorimètre. En toute rigueur, ce moyen convient si la cinétique et l'amplitude de la dissipation énergétique sont les mêmes lors de l'étalonnage et lors de la réaction thermochimique. Dans notre montage, nous avons procédé à un étalonnage global de tout le calorimètre, masse en eau et thermistance ensemble, et ceci avant et après chaque dissolution. Dans ce but, la résistance (L) *figure 6*, bobinée en fil de manganin, est parcourue par un courant continu stabilisé dont on mesure l'intensité, la tension et le temps d'application ; les conditions d'alimentation sont ajustées pour produire un effet thermique d'amplitude et de cinétique comparables à celles de l'effet thermique de dissolution.

En procédant ainsi, on remplace la notion de "masse en eau" du calorimètre par un coefficient K, caractéristique de l'appareil :

$$K = \frac{W}{\frac{\Delta R}{R}}$$

où W = énergie électrique dissipée sous forme de chaleur et $\frac{\Delta R}{R}$ = variation relative de résistance de la thermistance ; ce quotient qui exprime la sensibilité de la thermistance aux variations de température n'est pas absolument constant mais varie lentement avec la valeur absolue de la température ; il s'ensuit que le coefficient K n'est défini que pour les conditions particulières à une certaine mesure.

Le calorimètre étant en ordre de marche et permettant d'effectuer 2 dissolutions, on procède à 4 mesures successives, chacune précédée et suivie d'un état d'équilibre thermique :

- un étalonnage électrique déterminant K' et dissipant l'énergie W'
- une dissolution où l'on observe $(\Delta R/R)_1$ et W_1
- une dissolution où l'on observe $(\Delta R/R)_2$ et W_2
- un étalonnage électrique déterminant K'' et W''

Dans le cas général, K'' $\neq$ K' d'une quantité qui dépend entre autres facteurs : de l'inexactitude des observations, de l'approximation $\theta = A \frac{\Delta R}{R}$, de la variation de température des résistances de référence, de la quantité exacte de solution utilisée, etc... Il est donc nécessaire d'estimer la valeur momentanée de K_1 et K_2 par

interpolation (pondérée linéairement faute de mieux) entre les valeurs K'' et K' effectivement déterminées ce jour-là.

La connaissance de W_1 se déduit de $(\Delta R/R)_1$ et de l'estimation de la caractéristique K_1. Dans le cas particulier où $W' = W_1 = W_2 = W''$, on prend : $K_1 = \frac{2K' + K''}{3}$; de même $K_2 = \frac{K' + 2K''}{3}$

Ce procédé exclut la connaissance précise de la relation $\theta = f(\Delta R/R)$ et inclut toutes les variables occasionnelles, telle qu'une évolution lente du circuit thermométrique, l'influence de la variation de la chaleur spécifique des éléments de l'enceinte de réaction et de son contenu avec la température, etc... Il reste à prouver que ce mode opératoire conduit à des résultats corrects.

2.2.4. ETALONNAGE PAR DISSOLUTION D'UNE SUBSTANCE DE REFERENCE.

Le meilleur moyen d'éprouver le bon fonctionnement d'un calorimètre est de mesurer l'effet thermique accompagnant une réaction déjà bien étudiée par d'autres expérimentateurs.

Dans ce but, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la dissolution de l'oxyde de zinc ; en effet d'après les travaux de René Faivre (65), on sait que ZnO chauffé à 1100° C sous vide ne présente qu'une dissociation très limitée et de plus, la cuisson dans l'air à 800° C d'une solution solide (ZnO, x Zn) suivie d'un refroidissement lent, conduit à un produit de même paramètre cristallin que celui de ZnO pur. La chaleur de dissolution de l'oxyde de zinc dans différentes solutions acides a été mesurée et proposée comme référence, en particulier par Richard B. Peppler et Edwin S. Newman (66) du National Bureau of Standards (USA).Cette substance s'avère suffisamment bien définie et d'une chaleur de réaction peu sensible aux traitements subis ainsi que l'a prouvé Edwin S. Newman (67) en étudiant la chaleur de dissolution dans un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique.

MESURE DE LA CHALEUR DE DISSOLUTION DE ZnO

Nous avons opéré suivant les recommandations du NBS (66-67). L'échantillon que nous avons étudié était de provenance MERCK, pour analyse. Il avait été calciné 1 heure à 830° C, broyé et calciné à nouveau 1 heure à 680° C, puis conservé en présence de SO_4Ca anhydre. La perte au feu avait été la première fois de 0, 24 %, et la seconde fois de 0, 05 %.

Une charge de 640 grammes d'acide chlorhydrique (MERCK pour analyse) étendu à la concentration 2, 00 N était utilisée pour chaque dissolution. Chacun des deux porte-échantillon contenait 2, 000 grammes de ZnO ; il était ainsi possible de mesurer, sans démontage, la chaleur de dissolution de 2 g de ZnO (1er effet thermique) et la chaleur de dissolution de 4 g de ZnO (1er effet thermique + 2ème effet thermique). Les élévations de la température étaient de l'ordre de grandeur de 0, 3° C pour 2 g de ZnO. Toutes les mesures ont été faites entre 24, 4 et 25, 2° C, sans correction de la température finale. Nous avons fait 2 séries de mesure qui ne diffèrent que par l'amplitude de l'effet thermique de l'étalonnage. Lors de la 1ère série, cet effet était exceptionnellement inférieur de 20 % à l'effet thermique de dissolution ; lors de la 2ème série, l'étalonnage et la dissolution étaient d'amplitudes égales.

LA PRECISION DES MESURES.

Le tableau II résume d'une part, la dispersion des valeurs observées définies au paragraphe "Etalonnage électrique" : [(K', K'', $(\Delta R/R)_1$, $(\Delta R/R)_2$,] et d'autre part, la dispersion affectant finalement la chaleur de dissolution calculée.

ECARTS QUADRATIQUES MOYENS RELATIFS (en %) *1ère série : 7 mesures.*						
Grandeurs	Observées				Calculées	
	K'	K''	$(\Delta R/R)_1$	$(\Delta R/R)_2$	W_1	W_1-W_2
$\frac{S}{\bar{X}}$ %	0, 27	0, 18	0, 26	0, 27	0, 13	0, 15
2ème série : 9 mesures.						
Grandeurs	Observées				Calculées	
	K'	K''	$(\Delta R/R)_1$	$(\Delta R/R)_2$	W_1	W_1-W_2
$\frac{S}{\bar{X}}$ %	0, 29	0, 20	0, 33	0, 40	0, 24	0, 25

TABLEAU II

Si les causes de dispersion affectant K', K'', $(\Delta R/R)_1$ et $(\Delta R/R)_2$ étaient indépendantes, le résultat d'une combinaison de ces grandeurs serait affecté d'une dispersion dont la variance serait la somme des variances individuelles. Or, il est important de remarquer que le coefficient de variation (écart quadratique moyen %) attaché à la chaleur de dissolution, déduite de la combinaison des différentes grandeurs observées, reste toujours nettement inférieur au plus grand des coefficients de variation attachés à ces grandeurs elles-mêmes. Ce fait signifie que l'étalonnage global quotidien offre une précision meilleure que celle obtenue par un étalonnage préalable de la masse en eau équivalente au calorimètre, combinée à un étalonnage séparé de la thermistance. Ces résultats justifient le mode opératoire que nous avons adopté.

L'EXACTITUDE DES MESURES.

Le tableau III compare nos propres déterminations à celles servant de référence. Pour chaque série, nous indiquons les écarts extrêmes et l'écart quadratique moyen. Nos valeurs moyennes ont 95 % de chances d'être contenues à l'intérieur de l'incertitude estimée. L'examen de ce tableau fait ressortir l'excellent accord de nos résultats avec les valeurs expérimentales du NBS (66), pour 2 et 4 grammes d'oxyde de zinc.

Nous confirmons ainsi l'exactitude des résultats obtenus avec notre calorimètre à 25° C et nous admettrons arbitrairement qu'il en est de même à d'autres températures pour lesquelles il n'est pas possible de faire la même vérification, faute de donnée pouvant servir de référence.

Chaleur de dissolution de ZnO dans 640 g de HCl à la concentration 2,00 N

Comparaison de nos résultats avec ceux du National Bureau of Standards

	Nombre de mesures	Ecarts extrêmes en calories	Ecart quadratique moyen	Effet thermique cal/g	Quantité de ZnO
1ère série	7	+0,32-0,31	0,13%	187,2±0,2	2 g
2ème série	9	+0,60-0,66	0,24%	187,1±0,3	2 g
N.B.S.	3	+1,4 -1,2		187,0	2 g
1ère série	7	+0,37-0,55	0,15%	189,6±0,2	4 g
2ème série	9	+0,98-0,71	0,25%	189,6±0,3	4 g
N.B.S.	3	+1,2 -1,9		188,6	4 g

TABLEAU III

o

o o

2.3 - DISSOLUTION DES ÉCHANTILLONS DE GOETHITE ET D'OXYDE FERRIQUE

2.3.1. LE SOLVANT.

Nous avons recherché un solvant de préparation simple, capable de dissoudre la goethite ou l'oxyde ferrique pulvérulent en un temps inférieur à 1'heure, à une température inférieure à 100° C, le rapport des masses du solvant au soluté étant de l'ordre de 300 ou 400 à 1. Une solution concentrée d'acide chlorhydrique, énergiquement agitée, s'est révélée suffisante. D'autre part, il était préférable de choisir une solution de conservation facile et d'éviter les solvants présentant une grande tension de vapeur. Dans ce but, nous avons commencé nos essais avec une solution aqueuse de HCl, à la concentration de l'azéotrope qui bout à 110°C sous la pression normale et dont la pression partielle de HCl n'est que de 3 Torrs à 50°C. Cette solution titre 20, 22 % de HCl en poids, soit 6, 1 moles/litre (68), (69). Au cours des essais préliminaires (2 séries de 5 mesures), poursuivis sur la dissolution de 2 g de goethite synthétique, il est apparu qu'une solution ayant déjà dissous un échantillon permettait une attaque plus reproductible qu'une solution intacte. L'écart quadratique moyen des résultats est ainsi abaissé de 4 % à 1, 5 %. La composition du solvant utilisé pour chaque mesure définitive répondait à la formule : $4\left[HCl.\ 7,60\ H_2O.\ \frac{Fe\ Cl_3}{180}\right]$

La constance de cette composition était assurée en préparant 30 litres de solution ajustée à la composition pondérale :

$$Cl^-\% = 20,68 \pm 0,05$$

$$Fe^{3+}\% = 0,178 \pm 0,002$$

La solution était conservée dans un récipient en polyéthylène à fermeture étanche. Pour chaque dissolution il était utilisé : 697, 0 ± 0, 2 grammes de solvant.

2.3.2. QUANTITE, REPETITION, HOMOGENEITE DES MESURES.

Le choix des quantités à mettre en jeu est dicté par le souci de provoquer un effet thermique suffisant tout en assurant une très faible variation de la concentration dans le solvant ; ceci pour éviter un effet thermique parasite de dilution et maintenir la cinétique de dissolution. D'autre part, la quantité d'échantillon utilisable est restreinte par le grand volume apparent d'une substance pulvérulente. Enfin, si l'on ne dispose que d'une quantité limitée d'échantillon, il est important de choisir un plan de travail permettant de définir au mieux une valeur moyenne par répétition ; une note en annexe résume le traitement statistique de ce problème. Le plan de travail doit aussi permettre une homogénéité des mesures entreprises et des éventuelles mesures ultérieures.

Dans cette optique, toutes nos mesures sont relatives à la réaction :

$$[360\ HCl.\ 2736\ H_2O.\ 2\ FeCl_3]_{\text{dissous}} + [Fe_2O_3,\ n\,H_2O]_{\text{condensé}} \longrightarrow [354\ HCl.\ (2739 + n)\ H_2O.\ 4\ FeCl_3]_{\text{dissous}}$$

Dans notre calorimètre, cette réaction provoque des élévations de température de l'ordre de 0, 1° C en une durée de 20 à 30 minutes. La concentration varie pour 4 raisons, citées par ordre d'importance décroissant :

a - disparition de 6 HCl
b - formation de 3 H_2O
c - apport de n H_2O
d - formation de 2 $Fe\ Cl_3$

L'importance de la dilution varie avec n, quantité d'eau fixée par l'échantillon, ou apportée avec lui. La *figure 12* montre comment varie le rapport H_2O/HCl entre l'état initial et l'état final du solvant, en fonction de la valeur de n.

Cette variation de dilution engendre un effet thermique, d'après les chaleurs de formation de HCl en solution aqueuse à 25° C (70), et d'après nos mesures de dilution à 70° C, cet effet serait de l'ordre de 15 kcal, en négligeant le rôle de la formation de 2 $Fe\ Cl_3$ dans la solution.

Cette chaleur de dilution parasite, importante et systématique, est éliminée de nos résultats par différence entre mesures homogènes. Dans ce but, chaque dissolution était opérée à l'échelon de 1/90 mole. Dans 697 g de solvant, chaque échantillon dissous contenait 1, 774 g de Fe_2O_3 et 0, 360 g d'eau (dans la première série 0, 270 g).

Chaque substance étudiée a fait l'objet de 5 mesures de chaleur de dissolution. Toutes les substances [A, B, C...] dérivées d'une même préparation étaient conservées ensemble, en présence de la même tension de vapeur d'eau. L'ordre de passage des échantillons [p. ex. : A_1, B_1, C_1 .. A_2, B_2, C_2.... A_5, B_5, C_5....] assurait l'homogénéité des mesures à l'intérieur d'une même série et permettait de se prémunir contre un éventuel vieillissement des substances A, B, C .....

2.3.3 - MODE OPERATOIRE, CORRECTIONS.

Le mode opératoire est simple, mais la finesse recherchée pour ces mesures exigeait une préparation minutieuse et une longue mise en équilibre thermique du dispositif calorimétrique installé dans un laboratoire à température stabilisée, 22° ± 0,2°C. Les opérations préliminaires sont les suivantes :

- le calorimètre est préalablement rincé à l'eau distillée puis séché 1 heure à 105°C,
- la solution est pesée dans le calorimètre,
- l'oxyde (ou l'hydroxyde) est pesé dans un porte-échantillon,
- l'eau d'appoint est pesée dans l'autre porte-échantillon,
- les éléments sont assemblés,
- le dispositif est chauffé électriquement pour atteindre 70°C, durée 1 heure $\frac{1}{2}$,
- le système est laissé 15 heures en fonctionnement pour être en bon équilibre thermique.

La mesure proprement dite comprend :

- le premier étalonnage,
- la dissolution consécutive à la chute simultanée des deux porte-échantillon,
- le second étalonnage.

Après démontage, la solution est éventuellement filtrée pour contrôler l'absence d'insoluble.

Dans chaque mesure interviennent quelques corrections tendant à neutraliser 4 facteurs :

a) - la dérive résiduelle du calorimètre avant et après chaque mesure de dissolution ou d'étalonnage,
b) - la quantité d'insoluble,
c) - l'écart entre la masse d'échantillon disponible et la masse nominale,
d) - l'écart entre la teneur en eau effective et la teneur nominale.

L'application de ces corrections est pratiquée de la manière suivante :

a) - la correction de dérive est prise égale à la moyenne algébrique (changée de signe) des dérives encadrant une mesure,
b) - l'insoluble est recueilli par filtration, séché sous vide et pesé,
c) - la masse réellement disposée dans le porte-échantillon est pesée à ± 0,000 1 g, la masse dissoute est corrigée de l'éventuel insoluble, la correction est appliquée proportionnellement,
d) - la teneur en eau est connue par une calcination à 1 000°C, les effets ultérieurs de l'hygroscopicité sont suivis par des pesées, la correction concerne la chaleur de dissolution de l'eau (dans nos conditions opératoires : - 1500 cal/mole pour 1 g d'eau excédentaire).

L'importance de ces différentes corrections est illustrée par les histogrammes des *figures 13 à 18*, d'où il ressort que :

a) - les corrections de dérive sont très souvent inférieures à ± 1 %, avec une fréquence relative de 100 % pour le premier étalonnage,
de 87 % pour la dissolution,
de 75 % pour le second étalonnage.

Les échantillons calcinés à haute température se laissent difficilement dissoudre. La durée de la réaction augmente et la correction de dérive dépasse 2 % pour 4 échantillons sur 15, calcinés entre 700 et 1 000°C, *(figure 16)*.

b) - la fraction insoluble recueillie est généralement inférieure à 0,1 % (limite de signification de cette mesure dans nos conditions opératoires).
c) - la correction de masse est presque toujours positive, mais dans 79 % des cas, elle reste inférieure ou égale à 0,5 % *(figure 17)*,
d) - la correction de teneur en eau est souvent très faible, ($< \pm$ 0,1 % pour 59 % des mesures, *figure 18)*. Cependant, le rattachement du 1er groupe de résultats aux suivants a nécessité, pour ce groupe de 20 mesures, une correction systématique de valeur moyenne : + 1,3 %.

2.3.4 - CALCUL D'ERREUR, DISPERSION DES RESULTATS.

EXPRESSION D'UN RESULTAT.

Chaque mesure de chaleur de dissolution Q, est prise sur un échantillon contenant une masse m, de Fe_2O_3, et une masse m', de H_2O. Les 20 premières mesures ont été faites avec un rapport molaire $n = H_2O/Fe_2O_3 = 1,35$, mais les 48 mesures suivantes ont du être faites au rapport molaire $n = 1,80$. Tous nos résultats sont finalement rapportés à la masse molaire de Fe_2O_3 (M=159,70) associée à 1,80 mole de H_2O. Pour minimiser les corrections, nous avons toujours opéré avec une même fraction molaire $m/M = 1/90$. Quelques mesures séparées de la chaleur de dissolution de l'eau, Q' nous permettent de regrouper tous nos résultats. La chaleur molaire de dissolution ΔH de Fe_2O_3. 1,8 H_2O est finalement reliée aux mesures de m, Q, n, Q', par l'équation :

$$\Delta H = \frac{M}{m} Q + (1,80 - n) Q'$$

ERREUR POSSIBLE SUR ΔH

$$\frac{d\,\Delta H}{\Delta H} = \frac{dQ}{Q} - \frac{dm}{m} + \frac{(1,80 - n)\,dQ' - Q'dn}{\Delta H}$$

avec

$$\frac{dm}{m} = \pm 0,05\ \% \qquad \Delta H \geq 7500$$

$$(1,80 - n) \leq 0,45 \qquad dn = \pm 0,02$$

$$Q' = 300 \qquad dQ' = \pm 20$$

Pour expliciter $\frac{dQ}{Q}$, nous rappellerons que chaque mesure de chaleur de dissolution Q, résulte de la comparaison entre l'effet calorifique de dissolution et deux effets thermiques d'étalonnage d'origine électrique. Chaque dissolution implique la mesure d'une variation relative de résistance du thermomètre (ΔR), et l'étalonnage impose 2 mesures de variation de résistance [$\Delta R'$ et $\Delta R''$], ainsi que des mesures de temps, t' et t'' et de grandeurs électriques [U', I' et U'', I''] .

$$Q = \frac{1}{J} \cdot \Delta R \cdot \frac{1}{2}\left[\frac{U'I't'}{\Delta R'} + \frac{U''I''t''}{\Delta R''}\right]$$

Q en calories, UIt en joules, J = 4,184, et $\frac{U'I't'}{\Delta R'} \simeq \frac{U''I''t''}{\Delta R''}$

d'où l'erreur relative :

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{d\Delta R}{\Delta R} + \frac{1}{2}\left[\frac{dU'}{U'} + \frac{dI'}{I'} + \frac{dt'}{t'} - \frac{d\Delta R'}{\Delta R'} + \frac{dU''}{U''} + \frac{dI''}{I''} + \frac{dt''}{t''} - \frac{d\Delta R''}{\Delta R''}\right]$$

$$\left|\frac{d\Delta R}{\Delta R}\right| \simeq \left|\frac{d\Delta R'}{\Delta R'}\right| \simeq \left|\frac{d\Delta R''}{\Delta R''}\right| \simeq \pm 0,8\ \%$$

avec $\left|\frac{dt'}{t'}\right| \simeq \left|\frac{dt''}{t''}\right| \simeq \pm 0,05\ \%$, $\left|\frac{dU'}{U'}\right| \simeq \left|\frac{dU''}{U''}\right| \simeq \pm 0,005\ \%$

$$\left|\frac{dI'}{I'}\right| \simeq \left|\frac{dI''}{I''}\right| \simeq \pm 0,025\ \%$$

Finalement, l'erreur possible sur la chaleur molaire, est la résultante de deux groupes de termes :

$$\frac{d\Delta H}{\Delta H} = \underbrace{\left[\frac{d\Delta R'}{\Delta R'} + \frac{dU'}{U'} + \frac{dI'}{I'} + \frac{dt'}{t'}\right]}_{\text{étalonnage}} + \underbrace{\left[\frac{d\Delta R}{\Delta R} - \frac{dm}{m} + \frac{(1,80 - n)dQ'}{\Delta H} - \frac{Q'dn}{\Delta H}\right]}_{\text{dissolution}}$$

étalonnage $\pm$ 0,88 % — dissolution $\pm$ 1,05 %

$$\pm \frac{d\Delta H}{\Delta H} \leqslant 1,93\ \%$$

COMPARAISON AVEC LA DISPERSION DES RESULTATS.

Nous avons représenté *(figure 19)* la valeur des écarts types, calculés sur les populations de 5 mesures des 14 échantillons (4 mesures seulement pour 2 d'entre eux). Tous les échantillons provenant d'une même préparation sont associés dans un même groupe 1, 2, ou 3.

Nous pouvons constater que :

a) - la reproductibilité est sensiblement la même dans tous les groupes, bien que son estimation soit fluctuante au sein d'un groupe, *les mesures sont homogènes*,

b) - la dispersion des élévations de température au cours des étalonnages (moyennes de 2 mesures) est plus faible qu'au cours des dissolutions.

c) - *les corrections de masse et de teneur en eau éliminent les erreurs systématiques faibles*, mais n'améliorent pas la reproductibilité,

d) - l'écart type des chaleurs molaires corrigées est en moyenne de 1,79 %.

Par ailleurs, l'examen de la distribution des amplitudes montre que les mesures sont bien groupées avec, en moyenne, *une amplitude extrême de $\pm$ 2,28 %.*

Cette valeur est un peu plus élevée que notre estimation de l'erreur maximale possible : $\pm$ 1,93% Nous en voyons la raison dans les difficultés particulières à la dissolution des oxydes peu solubles : homogénéité et durée de la dissolution.

Pour utiliser au mieux la répétition de nos mesures, nous admettrons qu'elles suivent une distribution statistique normale. Ceci nous conduit à attribuer à nos résultats de calorimétrie de dissolution, déterminés par 5 mesures répétées, une incertitude de $\pm \frac{1,79\ \% \times 2,776}{\sqrt{5}}$ (avec 2,776 = t de Student)

$$\frac{d\Delta H}{\Delta H} = \pm 2,2\ \%$$ *avec une probabilité de 0,95.*

2.3.5. CHALEUR D'IMMERSION.

Tous les échantillons à dissoudre devaient être suffisamment stables malgré leur hygroscopicité très marquée (par. 1.2.5). Pour assurer des mesures reproductibles, nous avions laissé les échantillons pulvérulents fixer de l'eau par adsorption et condensation dans les capillaires (par. 2.3.2) ; ils pouvaient alors être pesés, manipulés rapidement, sans variation de poids gênante. Ces conditions étaient indispensables à l'application correcte du mode opératoire (par. 2.3.3) ; il convient cependant d'examiner l'influence de cette adsorption d'eau sur la chaleur de dissolution effectivement mesurée.

Considérons un échantillon idéal, parfaitement sec, et à côté de lui toute l'eau recueillie par sa dessication préalable. On dissout successivement l'échantillon sec, puis l'eau. A la chute de l'échantillon, le mouillage avec la solution dégage un effet thermique d'adsorption Q_1. Puis, la réaction de dissolution dégage l'effet thermique Q_2 et la disparition de la phase solide engendre un effet thermique de désorption $-Q_1$. Enfin, la dilution de la solution par l'eau provoque un effet thermique Q_3. La chaleur totale mise en jeu Q, à pour valeur :

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_1 = Q_2 + Q_3$$

Soit maintenant le même échantillon mais ayant à nouveau fixé, par adsorption, toute l'eau précédemment extraite par dessication. On dissout cet échantillon humide. A sa chute dans la solution, le mouillage complète l'adsorption possible en dégageant un effet thermique Q'_1. Puis, la réaction de dissolution dégage l'effet thermique Q_2 et la disparition de la phase solide engendre l'effet thermique de désorption $-Q_1$. La dilution de la solution, par l'eau présente sur l'échantillon, a provoqué un effet thermique Q_3. Exprimons la chaleur totale Q' :

$$Q' = Q'_1 + Q_2 + Q_3 - Q_1 = Q_2 + Q_3 + Q'_1 - Q_1$$

La chaleur de dissolution Q, d'un échantillon idéal, est plus grande que la chaleur de dissolution Q', d'un échantillon réel, ce dernier ayant déjà cédé une partie de sa chaleur de mouillage.

$$Q = Q' + \left[Q_1 - Q'_1\right]$$

Dans le but de connaître l'importance du terme $\left[Q_1 - Q'_1\right]$, chaleur d'adsorption partiellement libérée, nous avons essayé d'étudier l'effet thermique d'immersion dans l'eau pure en fonction du degré de siccité des échantillons. Pour cet usage, le calorimètre était légèrement modifié et les échantillons étaient conservés dans des ampoules en pyrex, scellées. Ces ampoules, disposées sur un support, étaient brisées par un percuteur ; une agitation modérée suffisait à répartir rapidement la chaleur mise en jeu *(figure 20)*. Ces essais portant sur 1 ou 2 grammes de substance, ne mirent en évidence que de faibles élévations de température, souvent inférieures à 0,000 5° C et du même ordre de grandeur que l'effet thermique dégagé par la rupture d'une ampoule vide. Seuls, des échantillons très poreux, parce que mal cristallisés, présentèrent une différence de quelques centaines de calories entre leur état normal et leur état après dessication (tableau IV).

ECHANTILLON		Température de	Différence de chaleur d'immersion $Q_1 - Q'_1$
Composition	θ d'obtention	Dessication	en kcal/mole
αFe_2O_3	300° C	150° C	- 0,067
	700	150	+ 0,003
	1000	150	- 0,005
α FeOOH + αFe_2O_3 mal cristallisé	100	195	+ 0,66
	200	195	+ 0,25
	300	195	+ 0,16
αFe_2O_3	700	195	- 0,08

TABLEAU IV

La véritable chaleur de mouillage, déjà libérée par un échantillon rehydraté, nous est inconnue car il est impossible de chasser toute l'eau d'adsorption sans chasser aussi l'eau de composition (par. 1. 2. 4). Nous avons vérifié l'existence d'une chaleur d'immersion, et nous noterons que la perturbation apportée par l'étude d'échantillons humides est généralement faible, inférieure à 0,1 kcal/mole. Cette perturbation est plus importante sur des échantillons mal cristallisés ; nous verrons dans la suite de cette étude que d'autres phénomènes, plus importants encore, surgissent avec de tels échantillons. Nous n'appliquerons donc pas de correction d'immersion à nos résultats présents.

o o

o

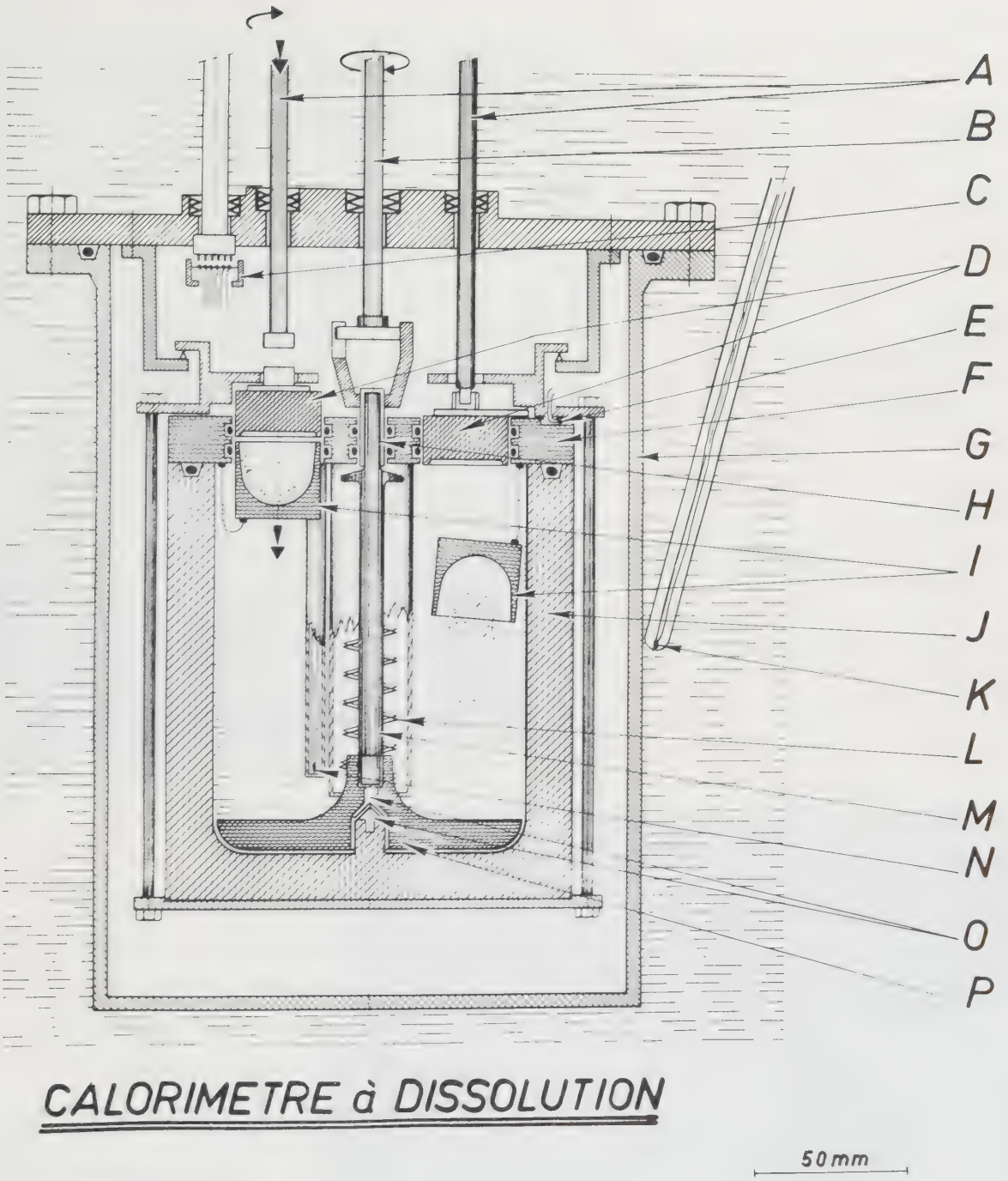


Fig. 6

A - Commandes mécaniques de la chute des échantillons
B - Entrainement de l'agitateur
C - Connexions électriques amovibles
D - Poussoirs étanches
E — Thermistance de référence
F - Couvercle du calorimètre
G - Enveloppe extérieure
H - Coiffe en Téflon
I - Porte-échantillon
J - Corps du calorimètre
K - Thermistance de contrôle
L - Résistance électrique d'étalonnage
M - Arbre d'agitateur
N - Thermistance de mesure
O - Butée d'agitateur en Téflon
P - Pales d'agitateur.

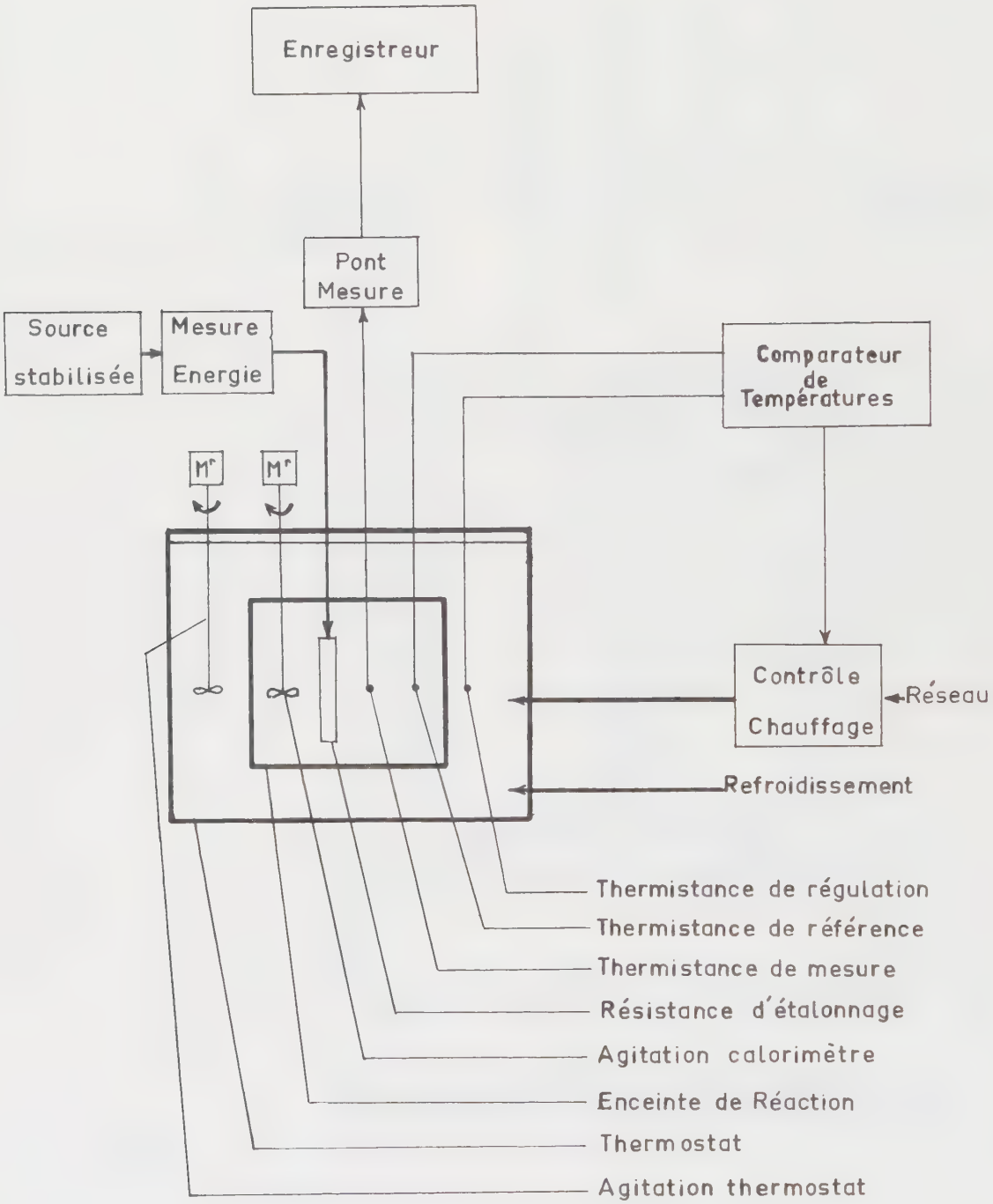


Fig. 7. Calorimètre à dissolution, schéma fonctionnel.

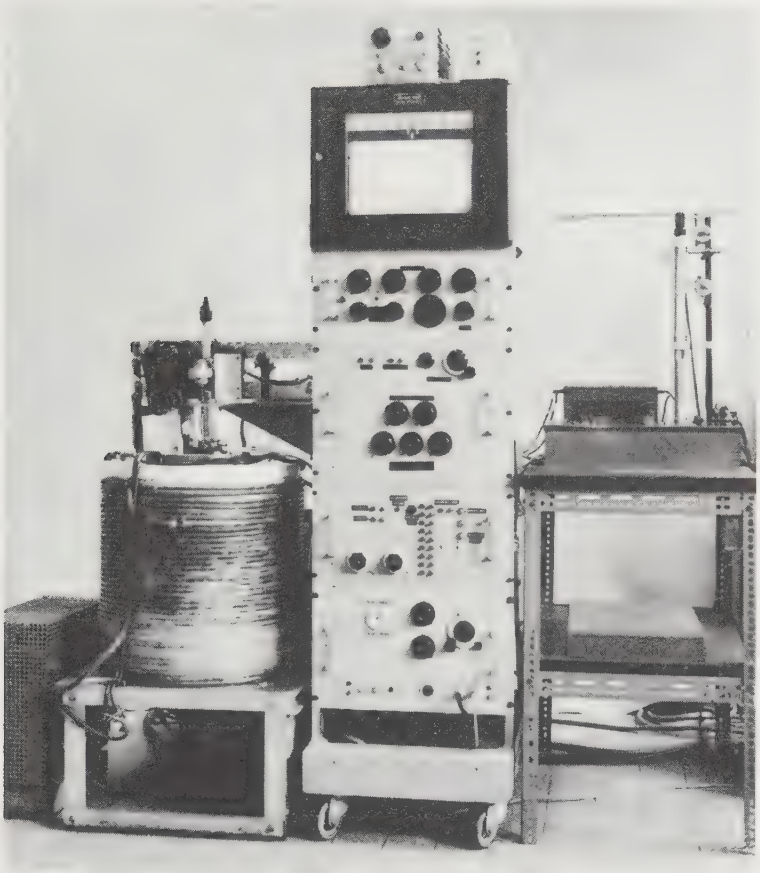


Fig. 8. Calorimètre à dissolution, vue d'ensemble.

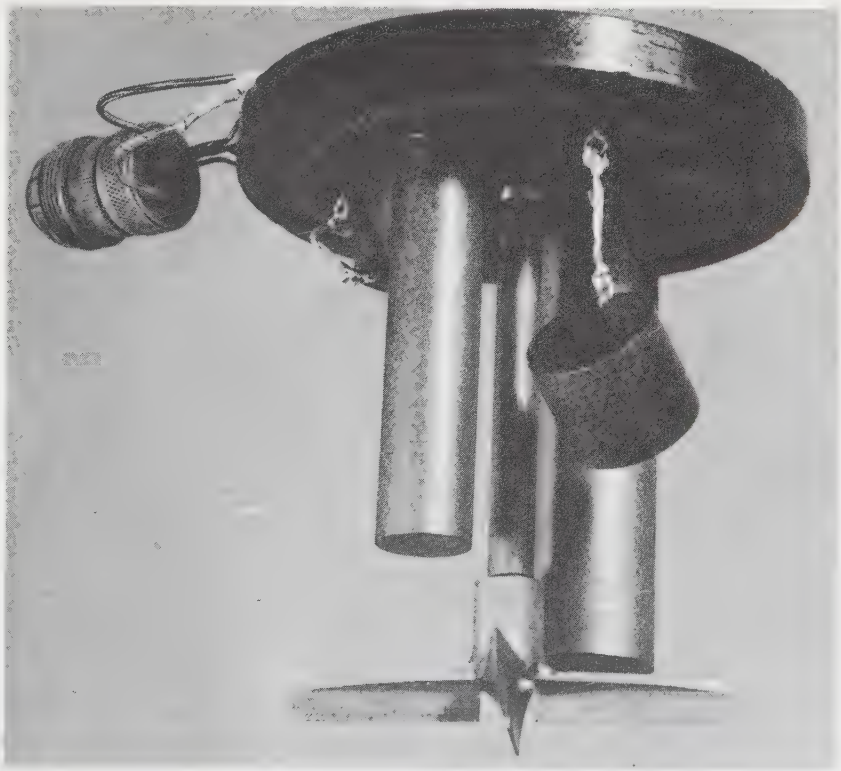


Fig. 9. Calorimètre à dissolution, agitateur et sondes.

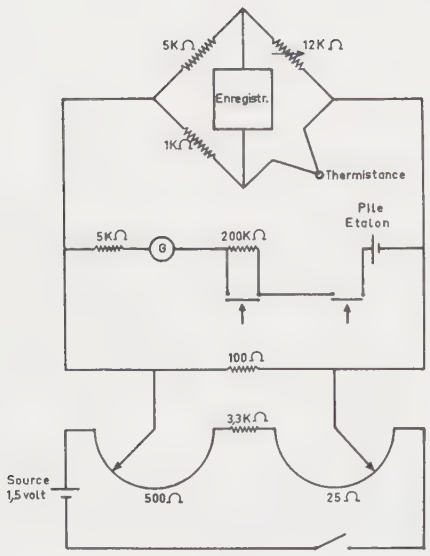


Fig. 10. Circuit thermométrique, schéma.

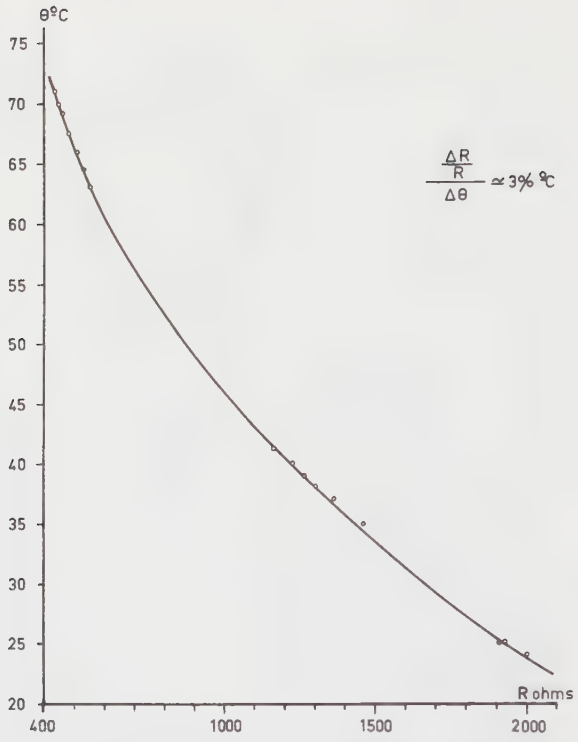


Fig. 11. Thermistance de mesure
$\theta = f(R)$

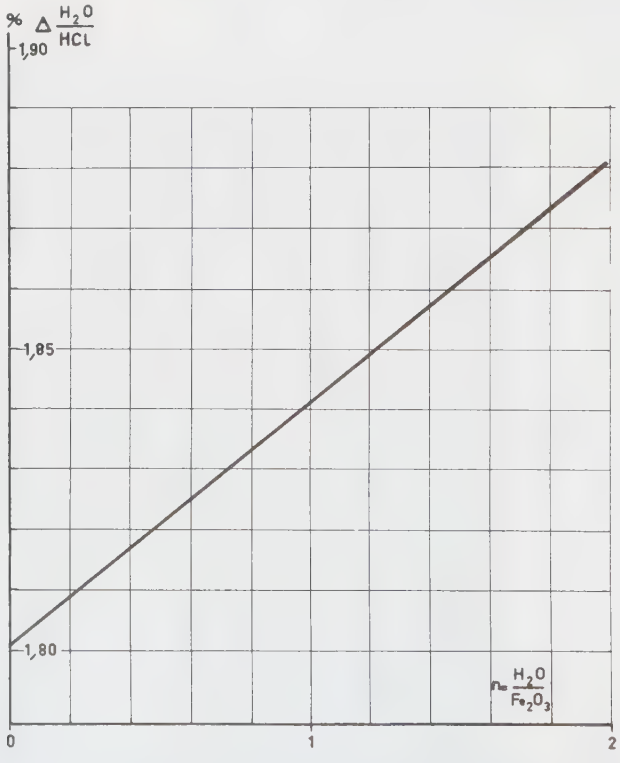


Fig. 12. Dilution du solvant en fonction de H_2O / Fe_2O_3

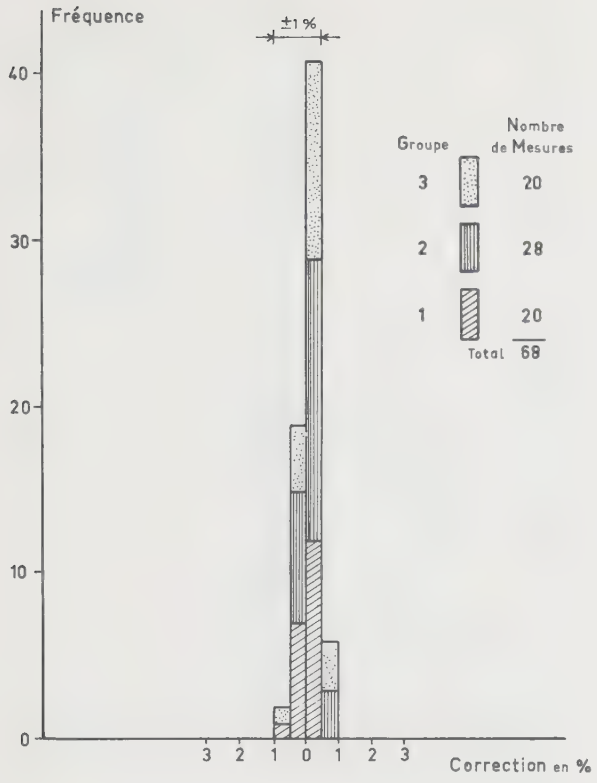


Fig. 13. Correction de dérive, 1er étalonnage.

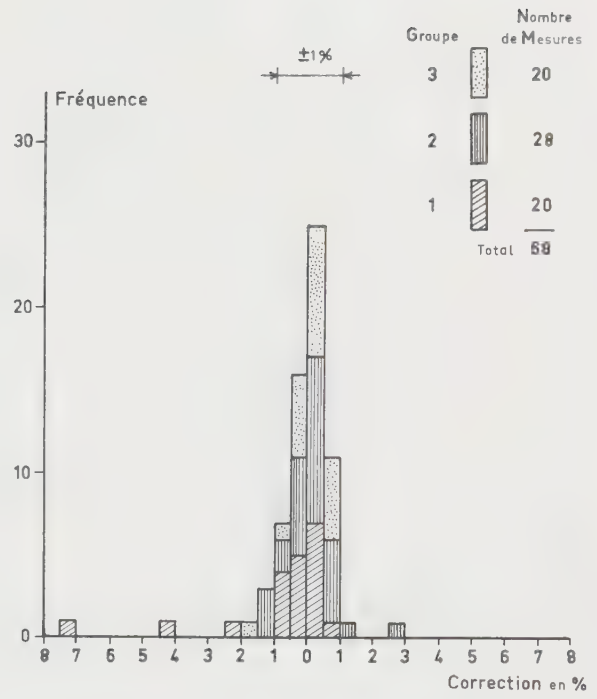


Fig. 14. Correction de dérive, dissolution.

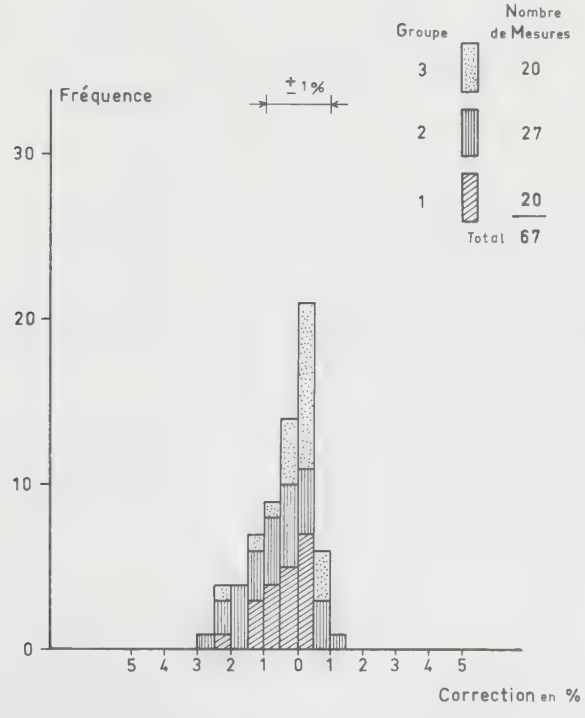


Fig. 15. Correction de dérive, 2ème étalonnage.

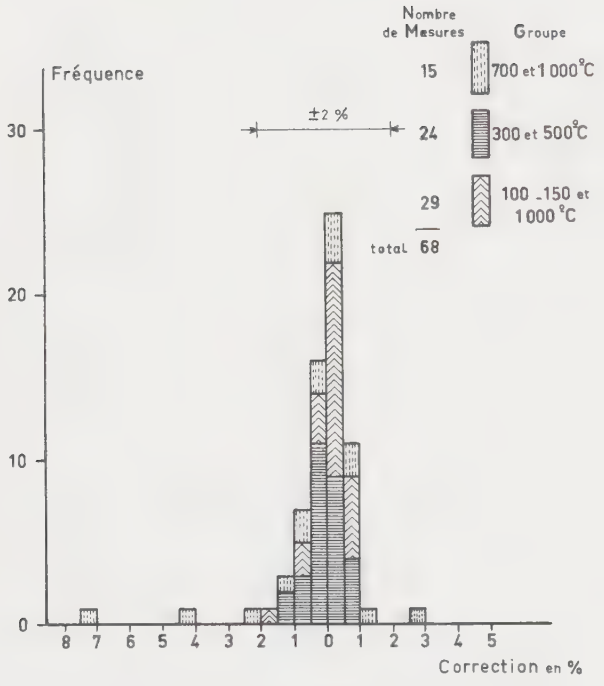


Fig. 16. Correction de dérive en fonction de la température de calcination.

Fig. 17. Correction de masse.

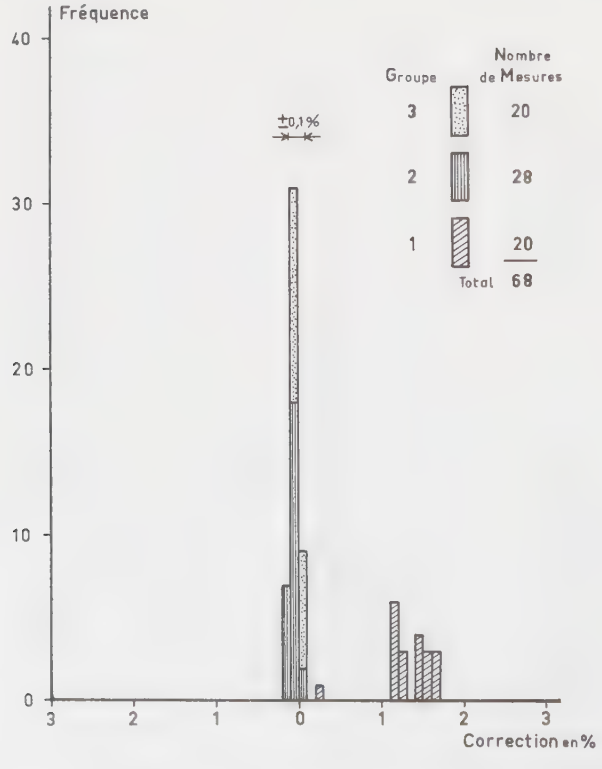


Fig. 18. Correction d'eau.

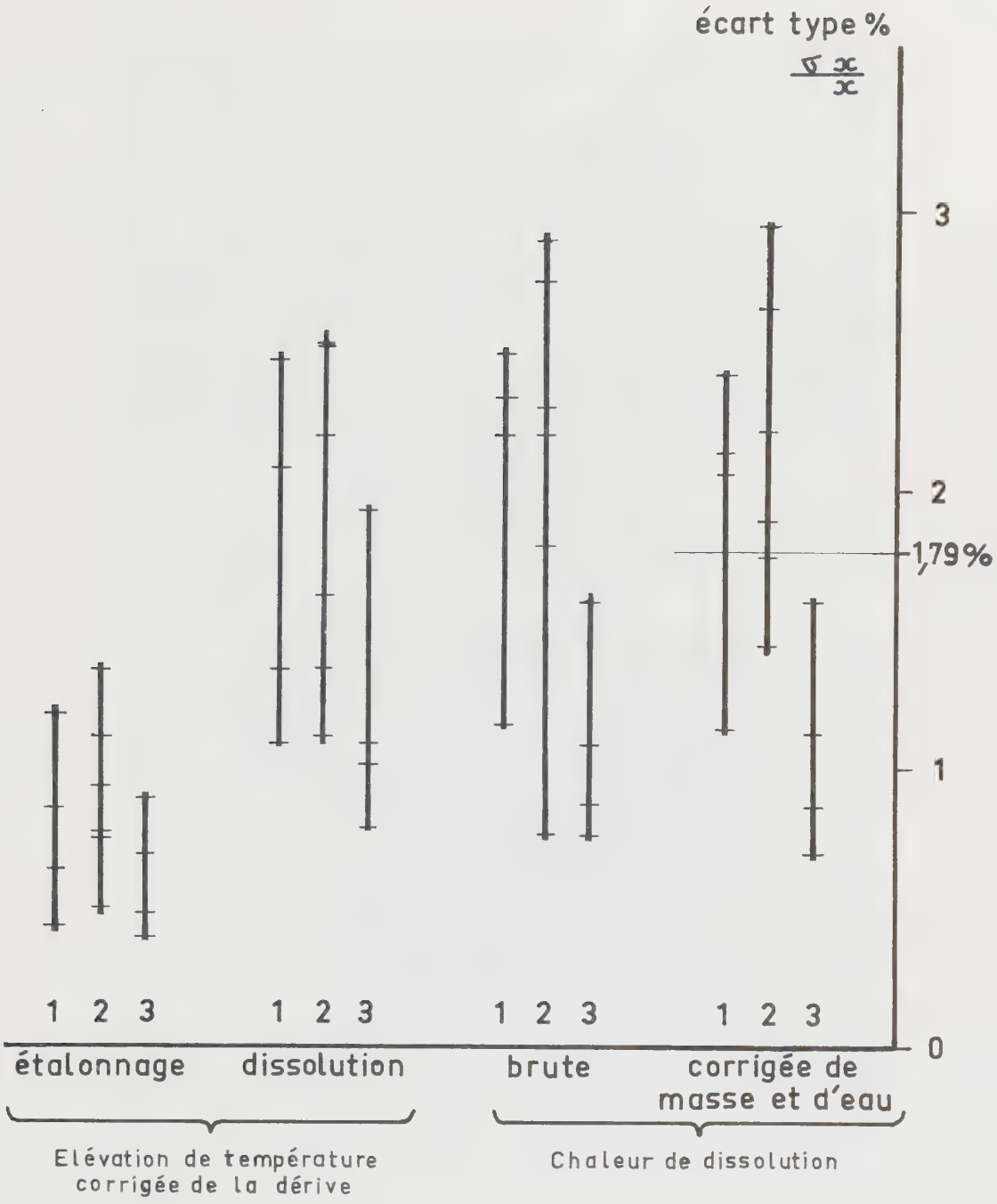


Fig. 19. Reproductibilité des mesures de dissolution des préparations 1, 2, 3.

Fig. 20. Calorimètre modifié pour mesurer les chaleurs d'immersion.

3. - DISCUSSION DES RÉSULTATS

3.1 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.2 - INTERPRÉTATION

3.3 - CONCLUSION

3.1 - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1.1. ECHANTILLONS ETUDIES.

Nous avons étudié particulièrement 3 préparations synthétiques et leurs produits de calcination. Ces préparations ont été obtenues en appliquant le mode opératoire décrit au chapitre 1.2.3: elles diffèrent entre elles essentiellement par le procédé choisi pour le vieillissement du gel : cuisson à l'autoclave dans une solution concentrée de potasse ou vieillissement à la pression atmosphérique à une température comprise entre 20° et 110° C. Il en est résulté trois préparations différemment cristallisées et l'une d'elles contient à la fois les phases $\alpha FeOOH$ et αFe_2O_3.

Chacune de ces préparations I, II, et III, a fait l'objet de différents traitements thermiques ayant pour but de modifier l'état d'organisation du réseau cristallin ou de décomposer la goethite d'origine en oxyde ferrique plus ou moins bien cristallisé.

Chaque préparation était d'abord broyée jusqu'à atteindre une granulométrie inférieure ou égale à 65 microns, puis elle était divisée en plusieurs masses égales, ultérieurement calcinées à l'air à des températures comprises entre 150° et 1000° C, généralement durant 2 heures. Chaque préparation a engendré ainsi plusieurs substances :

I ⟶ IA, IB, IC, ID
II ⟶ IIA, IIB, IIC, IID, IIE, IIF
III ⟶ IIIA, IIIB, IIIC, IIID

Toutes les substances dérivées d'une même préparation (p. ex. IA, IB, IC, ID) contenaient donc la même masse de Fe_2O_3, mais une quantité de H_2O spécifique du traitement de calcination subi. La *figure 21* présente des diagrammes de poudre Debye-Scherrer des 3 substances primaires et le tableau V résume les traitements thermiques pratiqués. La quantité effective d'eau totale, combinée ou non, était connue par différence entre la masse totale de la substance hydratée considérée et la masse après calcination à 1000° C. Toutes les substances dérivées d'une même préparation (p. ex. IA, IB, IC, ID) étaient conservées ensemble en vase clos, en présence de la même tension de vapeur d'eau, voisine de la tension de vapeur d'eau de l'air ambiant dans le laboratoire au moment de chaque prélèvement. Cette précaution nous assurait une stabilité des produits, suffisante pour permettre une pesée précise des échantillons. Les évolutions lentes du poids des substances conservées correspondaient à la variation de leur teneur en eau et les corrections étaient faites en conséquence. De chaque substance, il était prélevé 5 échantillons permettant de prendre 5 mesures de la chaleur de dissolution. Ces mesures étant longues et délicates, l'étude complète de la chaleur de dissolution de toutes les substances dérivées d'une même préparation demandait de 2 à 3 mois.

Ces conditions nous ont obligé à étudier toutes les substances alternativement, pour éviter toute possibilité d'interférence avec un vieillissement parasite, et à suivre leur teneur en eau pour connaître exactement la quantité d'oxyde effectivement présente dans chaque échantillon et ajuster la masse d'eau d'appoint (consulter les paragraphes 2.3.2 et 2.3.3).

3.1.2. CHALEURS DE DISSOLUTION.

Les préparations précédemment décrites, et leurs produits de calcination, ont fait l'objet de mesures de chaleur de dissolution suivant les conditions opératoires précisées au paragraphe 2.3. Rappelons brièvement que l'ordre de passage des différents échantillons et la répétition des mesures devaient permettre de se prémunir contre un éventuel vieillissement. Les *figures 22, 23 et 24* présentent graphiquement la chaleur de dissolution de chaque échantillon des préparations I, II, III et précisent la position de chacune de ces mesures dans le temps.

Il ne semble pas y avoir une influence du temps, la dispersion est de caractère aléatoire ; dans nos conditions opératoires, le temps écoulé depuis la préparation des échantillons est sans effet sur la valeur de la chaleur de dissolution. Cependant, les différents produits donnent des chaleurs de dissolution variant de 8 à 15,2 kcal/mole. Nous avons calculé au paragraphe 2.3.4 que l'incertitude attachée à nos moyennes de 5 mesures était de l'ordre de $\pm$ 2,2 %, soit donc en valeur absolue : $\pm$ 0,3 kcal/mole environ. Les valeurs moyennes des chaleurs de dissolution de tous les produits étudiés ont été représentées sur la *figure 25* ; elles sont exprimées en fonction de la température d'obtention des produits. Il faut distinguer 2 domaines de température :

$\theta > 250°$ C
$\theta < 250°$ C

1er. $\theta > 250°$ C.

Dans ce domaine, la chaleur de dissolution est liée à la température de calcination. L'énergie totale de l'échantillon diminue lorsque la température de son obtention augmente. Cette diminution peut atteindre 3 kcal/mole lorsque la température de calcination passe de 300° à 1000° C.

Tous les échantillons de ce domaine de température ont été identifiés par les rayons X ; ils ne contiennent que la phase αFe_2O_3.

2ème. $\theta < 250°$ C.

Dans cet intervalle, il n'y a pas de relation entre la température d'obtention et la chaleur de dissolution. L'énergie totale de l'échantillon varie d'une préparation à l'autre, la différence atteint 7 kcal/mole entre les préparations I et III. Tous les échantillons de ce domaine ont été identifiés par les rayons X ; ils contiennent tous la phase αFeOOH, la préparation III contient à la fois les 2 phases : αFeOOH et αFe_2O_3.

PREMIERES CONCLUSIONS.

La chaleur de dissolution de chaque substance étudiée est reproductible, sa valeur nous est connue avec une incertitude $< | \pm 0,3$ kcal/mole $|$. La chaleur de déshydratation de la goethite, différence entre deux chaleurs de dissolution, pourrait donc être connue avec une précision de $\pm$ 0,5 kcal/mole environ. Cependant, la valeur absolue de cette chaleur de déshydratation dépend de l'état initial et de l'état final choisis. Même en éliminant la préparation III, parce que contenant à la fois 2 phases, et étant de ce fait mal définie, la différence peut être grande ; considérons successivement deux cas :

a) état initial : préparation I
état final : produit de calcination à 300° C

$$2\,\alpha\,FeOOH_I \rightarrow \alpha\,Fe_2O_3\ (300°C) + H_2O - 3\ kcal$$

b) état initial : préparation II
état final : produit de calcination à 1000° C

$$2\,\alpha FeOOH_{II} \rightarrow \alpha Fe_2O_3\ (1000°C) + H_2O + 3\ kcal$$

La différence observée, 6 kcal, est donc bien supérieure à l'incertitude expérimentale maximale de $\pm$ 0,5 kcal.

Des valeurs encore plus différentes peuvent être soupçonnées entre d'autres échantillons ; il convient alors de rechercher les causes de cette divergence. Nous pouvons caractériser les échantillons par 4 facteurs :

- la température de calcination
- la teneur en eau
- la taille des cristallites des phases présentes (rayons X)
- la surface spécifique (B. E. T.).

Nous avons déjà observé que la température de calcination et la chaleur de dissolution des produits décomposés étaient liées, mais que la température de séchage des préparations non décomposées et leur chaleur de dissolution étaient indépendantes. Nous étudierons maintenant les autres facteurs.

3.1.3. IMPORTANCE DE LA TENEUR EN EAU.

La teneur en eau varie d'un produit à l'autre ; elle dépend de l'origine de la préparation et du traitement de calcination pratiqué. Rappelons tout de suite que la quantité totale d'eau engagée dans une opération de dissolution était constante et que tous les résultats sont relatifs à la dissolution de Fe_2O_3. 1,8 H_2O (paragraphe 2.3.4), la quantité totale d'eau (1,8 H_2O) étant la somme de l'eau fixée par l'échantillon et de l'eau d'appoint ; ce mode opératoire élimine tout effet parasite de dilution.

Nous avons présenté des courbes de déshydratation d'échantillons synthétiques et nous avons déjà noté que le départ d'eau de cristallisation dépend de l'état de cristallisation lui-même (paragraphe 1.2.4, figures 2, 3 et 4) ; or, cette eau n'est pas la seule retenue par l'échantillon et la proportion de H_2O fixée par adsorption ou condensation dans les capillaires d'une substance très divisée peut être importante. Les 3 préparations de base et les produits qui en dérivaient étaient conservés, avant toute dissolution, dans des conditions qui leur permettaient de fixer suffisamment d'eau pour ne plus évoluer sensiblement, et d'être en équilibre de pression de vapeur de H_2O entre eux. Au cours de ce traitement, la quantité supplémentaire d'eau fixée par les produits était très variable ; les substances les plus hygroscopiques étaient les produits de calcination à basse température.

Nous avons rassemblé dans le tableau VI les valeurs de la teneur en eau minimale après calcination, de la teneur maximale après conservation et de la chaleur de dissolution.

Série	Substance	n = H_2O/Fe_2O_3 en mole : après calcination	fixé à 20° C	à la dissolution	ΔH kcal/mole
I	IA	1,240	0,134	1,374	8,04
	IB	0,339	0,373	0,712	11,38
	IC	0,131	0,236	0,367	11,15
	ID	0,000	0,030	0,030	9,23
II	IIA	1,793	0,045	1,838	12,34
	IIB	1,130	0,435	1,565	12,42
	IIC	1,049	0,231	1,280	12,48
	IID	0,308	0,131	0,439	11,04
	IIE	0,077	0,007	0,084	10,25
	IIF	0,007	0,001	0,008	9,89
III	IIIA	0,760	0,193	0,953	15,21
	IIIB	0,243	0,413	0,656	15,19
	IIIC	0,082	0,288	0,370	12,26
	IIID	0,007	0,014	0,021	9,80

TABLEAU VI

Il ne ressort aucune relation simple de ces chiffres ; tout au plus peut-on remarquer que, dans chaque série, les produits les plus hygroscopiques présentent une forte chaleur de dissolution (IB, IIB, IIIB). Mais également dans chaque série, des chaleurs de dissolution aussi élevées peuvent être obtenues pour des produits moins hygroscopiques ou de teneur en eau totale différant du simple au double (IB et IC ou IIA, IIB, IIC ainsi que IIIA et IIIB). Cet aspect de l'étude apparait d'une manière encore plus évidente sur le graphique de la *figure 26* ; les résultats sont différents d'une série à l'autre et ceci d'autant plus que la teneur en eau est plus élevée.

Nous concluons que la chaleur de dissolution est liée à un facteur, encore indéterminé, et que d'autre part, la teneur en eau pourrait être influencée par ce facteur, inconnu pour l'instant. Nous soulignons aussi que la teneur en eau totale ne représente qu'une limite maximale de la teneur en eau combinée, et qu'il est impossible de calculer la teneur en goethite à partir de la seule perte au feu à 1000°C. Seul, le relevé de la courbe de déshydratation par analyse thermopondérale isotherme permettrait de chiffrer la teneur en goethite d'un mélange de α FeOOH et de αFe_2O_3. Cette remarque invalide certaines mesures anciennes, pour lesquelles les auteurs faisaient intervenir des corrections importantes, en considérant que toute l'eau présente était combinée sous forme de goethite (32).

Nous avons relevé la courbe de déshydratation de la préparation III, mélange de α FeOOH et de αFe_2O_3, *figure 27*. Cette courbe indique une décomposition étalée dans un large domaine de température, mais ne permet pas un dosage de l'eau combinée. Les substances incomplètement décomposées de cette série sont facilement solubles et les valeurs de la chaleur de dissolution sont plus élevées que sur les substances mieux définies des séries I et II ; malheureusement, ces valeurs restent singulières.

3.1.4. LES DIAGRAMMES DE RAYONS X.

Les rayons X furent systématiquement utilisés pour identifier les phases présentes et vérifier l'état de cristallisation des substances étudiées. Cet état de cristallisation est variable, il dépend du mode de préparation de la goethite synthétique et de la température de sa calcination ultérieure ainsi que de la durée de ce traitement. Nous avons voulu chiffrer ce degré d'organisation du système cristallin et nous avons utilisé chaque diagramme Debye-Scherrer pour l'évaluation de la taille moyenne probable des cristallites, en appliquant la méthode de calcul simple citée au paragraphe 1.1.4. Cette méthode de calcul est applicable à une substance chimiquement et physiquement homogène, dont la maille a le paramètre de la phase considérée, et dont les édifices élémentaires de matière sont des cristallites de forme simple, voisine de celle du cube. Cette méthode suppose une taille minimale aux édifices, taille pour laquelle les raies de diffraction peuvent apparaître et leur largeur être mesurée ; de plus, elle n'est valable qu'en deça d'une taille maximale à partir de laquelle les raies de diffraction n'ont plus leur largeur physique mais la largeur instrumentale du dispositif d'observation. Dans nos conditions opératoires, les limites de la méthode se situaient aux environs de 50Å et 500Å.

Nous avons rapproché les chaleurs de dissolution et les tailles moyennes probables des cristallites dans le tableau VII.

Série	Substance	Taille moyenne probable des cristallites en mμ		Δ H kcal/mole	H_2O/Fe_2O_3 à la dissolut.
		α FeOOH	αFe_2O_3		
I	IA	20		8,04	1,37
	IB		9	11,38	0,71
	IC		11	11,15	0,37
	ID		40	9,23	0,03
II	IIA	9		12,34	1,84
	IIB	10		12,42	1,56
	IIC	10		12,48	1,28
	IID		9	11,04	0,44
	IIE		30	10,25	0,08
	IIF		55	9,89	0,01
III	IIIA	9	diffus.	15,21	0,95
	IIIB	12	20	15,19	0,66
	IIIC		16	12,26	0,37
	IIID		40	9,80	0,02

TABLEAU VII

Il apparait que la chaleur de dissolution d'une substance homogène, constituée d'une seule phase, diminue lorsque la taille de ses cristallites augmente. Il est vrai que l'accroissement de dimensions des cristaux est accompagné d'une diminution de la teneur en eau ainsi que d'une grande résistance à la dissolution ; mais nous avons expliqué plusieurs fois que ce fait n'entraînait aucune erreur de dilution et que tous les échantillons retenus pour cette étude avaient été intégralement dissous.

Nous concluons qu'il existe une corrélation certaine entre l'état de développement des cristaux d'une des substances étudiées et sa chaleur de dissolution ; une liaison moins étroite est à noter avec la teneur en eau. Pour exprimer correctement la chaleur de déshydratation de la goethite, il faut préciser la taille des cristaux, avant et après la déshydratation ; ceci résulte d'un fait expérimental signifiant que la chaleur de cristallisation n'est pas négligeable dans l'étude des substances finement divisées.

3.1.5. LES MESURES D'ADSORPTION.

Toutes les substances étudiées par calorimétrie de dissolution ont fait l'objet d'une mesure de surface par la méthode B. E. T. décrite au paragraphe 1.1.4. Cette méthode d'adsorption d'argon sous pression réduite, au voisinage de la température de liquéfaction, suppose que l'échantillon étudié est préalablement dégazé. A cette condition, la méthode permet de mesurer toute la surface accessible aux atomes d'argon, c'est-à-dire, reliée à la surface enveloppe de l'échantillon par des pores dont le diamètre est supérieur à 3 Å. Le dégazage peut être accéléré par l'abaissement de la pression et l'élévation de la température. Nous avons appliqué ces ressources à nos échantillons qui furent chauffés à 100° C, sous une pression limite de 10^{-3} Torr, dans le dispositif B. E. T. lui-même.
L'appareil dont nous disposions avait été construit pour mesurer des surfaces dont la valeur absolue était d'environ $20 m^2$; la masse d'échantillon examinée devait donc être ajustée en conséquence. Dans le tableau VIII, nous avons porté la chaleur de dissolution et la surface des substances.

Série	Substance	Phase présente		Δ H	Surface en
		α FeOOH	αFe_2O_3	kcal/ mole	$10^3 m^2$/ mole
I	IA	X		8,04	4,99
	IB		X	11,38	7,48
	IC		X	11,15	5,71
	ID		X	9,23	0,04
II	IIA	X		12,34	21,54
	IIB	X		12,42	23,10
	IIC	X		12,48	17,66
	IID		X	11,04	10,00
	IIE		X	10,25	2,29
	IIF		X	9,89	0,25
III	IIIA	X	X	15,21	20,60
	IIIB	X	X	15,19	10,70
	IIIC		X	12,26	9,95
	IIID		X	9,80	0,92

TABLEAU VIII

Il existe une corrélation évidente entre la chaleur de dissolution et la surface molaire, pour une phase déterminée.

Remarque. Nous avons précisé que la mesure de la surface n'est exacte que si la substance est dégazée et nous savons que ce dégazage est possible par l'action conjuguée de l'élévation de la température et de l'abaissement de la pression. Par ailleurs, nous avons vu que l'hygroscopicité des échantillons était tellement marquée que seule une calcination, à une température d'au moins 500°C, permettait de libérer sûrement toute l'eau fixée superficiellement ; il est donc possible que certains des échantillons étudiés aient été imparfaitement dégazés. Enfin, la préparation III ne présente pas de palier de déshydratation à l'analyse thermopondérale isotherme, mais une perte de poids continue *(figure 27)* ; de plus, l'examen aux rayons X des substances IIIA et IIIB révèle la présence simultanée des phases αFeOOH et αFe_2O_3, ainsi qu'une quantité de matière trop peu cristallisée pour donner des raies de diffraction mais qui augmente le fond continu du cliché.

Nous concluons que l'interprétation quantitative de nos mesures de chaleur de dissolution doit être recherchée en corrélation avec la surface spécifique ; cette surface est fonction de la taille des cristallites constituant l'échantillon, elle joue un rôle dans la fixation d'eau excédentaire, par adsorption ou condensation. La mesure de cette surface pouvait être entachée d'une erreur importante pour les substances IIIA, IIIB et IIIC ; nous ne considérerons donc pas ces 3 substances pour l'interprétation quantitative recherchée.

3.2 - INTERPRÉTATION

3.2.1. ENTHALPIE DE FORMATION DE SURFACE.

Nous avons constaté (paragraphes 3.1.1 à 3.1.5) que la chaleur de dissolution de la goethite d'une part, et que la chaleur de dissolution de l'oxyde ferrique d'autre part, diminuent lorsque :

a) l'eau excédentaire diminue,
b) la taille des cristaux augmente,
c) la surface accessible aux atomes d'argon diminue.

Sous une autre forme, nous énoncerons : la chaleur de dissolution des deux corps étudiés, goethite et oxyde ferrique, est la somme de deux termes :

1er - la chaleur de dissolution du corps macrocristallin, ΔH_o,

2ème - la différence de chaleur de dissolution entre le corps macrocristallin et le corps divisé en petits cristaux, $\Delta H'$.

La valeur de ΔH_o est la valeur nécessaire à l'expression correcte de la chaleur de réaction recherchée, c'est la chaleur de dissolution que libéreraient de gros cristaux, si cette mesure était possible dans un temps court. La valeur de $\Delta H'$ dépend de l'état de division considéré. Pour interpréter nos résultats de mesure, nous formulerons quelques hypothèses.

1ère hypothèse. La formation d'une surface unitaire, par division d'un cristal, absorbe une chaleur ΔH_s, constante pour un corps déterminé. La disparition de cette même surface, par réunion des morceaux du cristal, reconstitue l'édifice originel et dégage la chaleur primitivement absorbée.

2ème hypothèse. L'enthalpie de formation de la surface est le principal terme responsable des différences de chaleur de dissolution observées.

Dans ces conditions, l'enthalpie de division du macrocristal en petits cristaux, $\Delta H'$, sera proportionnelle à l'étendue de la surface nouvellement créée $\mathcal{E}$ et à l'enthalpie superficielle spécifique du corps considéré, ΔH_s. Les valeurs de ΔH_s, pour αFeOOH et αFe_2O_3, sont contenues dans nos mesures des chaleurs de dissolution, des tailles de cristallites et des surfaces. Avant de dépouiller ces résultats, il convient de remarquer que, pour chaque substance :

a) la surface est obtenue par un traitement à une température comprise entre 363° et 1263° K, selon les échantillons ;
b) la mesure de $\Delta H_o + \Delta H'$ est prise par dissolution à 343° K ;
c) la taille des cristallites est déduite d'une diffraction X vers 300° K ;
d) le dégazage de la surface est pratiqué sous 10^{-3} Torr, à 373° K ;
e) la mesure de la surface est prise sous une pression inférieure à 50 Torrs, à 77° K.

3ème hypothèse. La surface mesurée à 77° K, après une désorption à 373° K, est sensiblement la même que la surface $\mathcal{E}$, à la température de dissolution, 343° K.

Cette hypothèse n'est pas applicable aux substances IIIA, IIIB et IIIC, que nous avons écartées de l'interprétation quantitative pour des raisons déjà exposées (paragraphe 3.1.5).

En principe, la surface totale de la substance $\mathcal{E}$, pourrait être déduite de la taille des cristallites de forme simple. En effet, soit une molécule gramme de masse M, divisée en N masses élémentaires identiques, de forme cubique. Soit ρ la densité de la substance et l la longueur d'une arête d'un cube. La surface totale molaire $\mathcal{E}$, de cette substance ainsi divisée est :

$$\mathcal{E} = N.6\,l^2 \qquad \text{avec } N = \frac{M}{\rho.\,l^3}$$

d'où

$$\boxed{\mathcal{E} = \frac{6.M}{\rho.\,l}}$$

$$\text{avec } \frac{M}{\rho} = \begin{cases} 40,4 \text{ cm}^3 \text{ pour } \alpha Fe_2O_3.H_2O \\ 30,8 \text{ cm}^3 \text{ pour } \alpha Fe_2O_3 \end{cases}$$

Cette méthode de calcul est applicable à une substance constituée de masses élémentaires identiques ; or, dans la réalité, une substance en cours de cristallisation peut contenir des cristaux de différentes tailles et une partie de cette substance, encore très peu cristallisée, offre une grande surface sans diffracter préférentiellement les rayons X. Seuls les cristaux d'une taille suffisante sont décelés par les rayons X, alors que la substance "amorphe" présente une importante surface ; dans ce cas d'hétérogénéité, il n'y a pas de relation simple entre les facteurs $\mathcal{E}$ et l. Nous avons comparé la surface calculée, sur la base de la formule écrite ci-dessus, avec la surface mesurée par la méthode B.E.T., ceci pour les substances où une seule phase avait été identifiée au moyen des rayons X *(figure 28)* L'accord entre les deux méthodes est très approximatif, l'ordre de grandeur est comparable pour des surfaces d'environ 20 000 m^2/mole, c'est-à-dire pour une substance divisée en cubes élémentaires d'une

longueur d'arête de 100 Å. A de plus grandes valeurs de la surface, le rapport entre l'intensité de la raie de diffraction et le fond continu devient insuffisant, ceci entraine une estimation fausse, par défaut, de la largeur de la raie à mi-intensité ; par contre, aux faibles valeurs de la surface, la largeur instrumentale est supérieure à la largeur physique, ce qui a pour conséquence une estimation fausse, par excès, de la largeur de la raie à mi-intensité.

Remarque.

La sensibilité relative des mesures de surface, au moyen de la méthode B.E.T., peut être constante pour tous les produits étudiés, à la seule condition d'ajuster la quantité d'échantillon examinée ; cette possibilité n'existe pas dans l'étude au moyen des rayons X. Ce fait nous autorise à considérer nos mesures directes de la surface, au moyen de l'adsorption d'argon, plus homogènes que les valeurs déduites de nos estimations de la taille moyenne probable des cristallites au moyen des rayons X.

3.2.2 - CHALEUR DE DISSOLUTION EN FONCTION DE LA SURFACE.

En application des trois hypothèses et de la remarque formulées au paragraphe 3.2.1, nous avons représenté la chaleur de dissolution des échantillons en fonction de leur surface mesurée au moyen de la méthode B.E.T, en ne conservant que les produits dans lesquels une seule phase avait été identifiée au moyen de la diffraction des rayons X *(figure 29)*. Il y a deux familles de points, appartenant respectivement à la phase αFe00H et à la phase αFe_2O_3.

Sur cette figure, il est immédiatement visible que ces deux phases déterminent des droites de pente différente ; cependant le tracé d'une fonction continue, traduisant l'enthalpie superficielle, s'est avéré délicat étant donné le nombre restreint de points et l'incertitude attachée à chacun d'eux.

L'incertitude affectant la chaleur de dissolution est sensiblement constante en valeur absolue pour toutes les substances (environ ± 0,25 kcal mole, paragraphe 3.1.2), mais l'incertitude de la surface mesurée par la méthode B.E.T., dans les conditions où nous l'avons pratiquée, est plutôt constante en valeur relative (paragraphe 3.2.1). Or, si la valeur moyenne de la chaleur de dissolution est presque la même pour les mesures sur la goethite et sur l'oxyde ferrique (11,32 et 10,39 kcal/mole respectivement), il en est autrement de la valeur moyenne de la surface qui est de 16 800 m^2/mole pour les points de la goethite et seulement de 3 800 m^2/ mole pour les points de l'oxyde ferrique ; enfin, dans la représentation adoptée, la pente du groupe α Fe00H est plus importante que celle du groupe αFe_2O_3. Il découle de ces observations que, dans l'établissement d'une relation entre la chaleur de dissolution et la surface, l'importance relative des causes d'erreur n'est pas la même pour les deux phases ; pour le groupe αFe00H, le terme principal d'erreur vient de la mesure des surfaces, alors que pour le groupe αFe_2O_3, l'incertitude de la chaleur de dissolution est la plus importante.

Ces considérations nous ont amené à ajuster différemment les droites de chaque phase au moyen de la méthode des moindres carrés. Nous avons procédé comme suit :

a) phase αFe00H, ajustement de la droite de régression des surfaces sur les chaleurs, $\mathcal{E} = \varphi(\Delta H)$,
b) phase αFe_2O_3, ajustement de la droite de régression des chaleurs sur les surfaces, $\Delta H = f(\mathcal{E})$.

Le tableau IX permet de comparer les valeurs mesurées et les valeurs ajustées.

α Fe00H			
Substance	Δ H kcal mole	$\mathcal{E}$ $10^3 m^2$ mole mesurée	$\mathcal{E} = \varphi(\Delta H)$ ajustée
IA	8,04	4,99	5,05
IIA	12,34	21,54	20,48
IIB	12,42	23,10	20,77
IIC	12,48	17,66	20,98
$\mathcal{E} = -23,785 + 3,587\ \Delta H\ 10^3 m^2$.			

αFe_2O_3			
Substance	$\mathcal{E}$ $10^3 m^2$ mole	Δ H kcal mole mesurée	ΔH = f($\mathcal{E}$) ajustée
IB	7,48	11,38	11,07
IC	5,71	11,15	10,74
ID	0,04	9,23	9,69
IID	10,00	11,04	11,53
IIE	2,29	10,25	10,11
IIF	0,25	9,89	9,73
IIID	0,92	9,80	9,86
ΔH = 9,687 + 0,1848 $\mathcal{E}$ kcal			

TABLEAU IX

Les droites ainsi tracées ont une disposition en accord avec un ajustement graphique à l'estime, mais le résultat obtenu est meilleur, car indépendant de l'opérateur. Toutefois, l'importance réduite des populations (4 et 7 valeurs) et leur homogénéité incertaine ne permettent pas une estimation statistique de l'incertitude attachée à chaque droite.

Remarque. Le sens d'application de la régression est dicté par des considérations sur l'importance respective des erreurs affectant les mesures des deux variables liées ΔH et $\mathcal{E}$; après son ajustement, la droite reste évidemment la plus probable, quelle que soit l'écriture de son expression analytique : $\Delta H = f(\mathcal{E})$ ou $\mathcal{E} = \varphi(\Delta H)$.

3.2.3 - EXPRESSION DES CHALEURS DE DISSOLUTION ET DE LA CHALEUR DE DESHYDRATATION.

L'expression correcte de la chaleur de dissolution de $\alpha FeOOH$ et de αFe_2O_3 fait donc intervenir la surface de la substance. Reprenons les définitions de la mesure des effets thermochimiques (paragraphe 1.1.3.2), les conditions de la présente étude calorimétrique (paragraphe 2.3.2), et appliquons les équations linéaires reliant la chaleur de dissolution à la surface (paragraphe 3.2.2) ; toutefois, pour ces deux droites, nous considérerons que ΔH est la fonction et $\mathcal{E}$ la variable indépendante. Nous pouvons écrire la réaction :

$$6HCl + Fe_2O_3H_2O \longrightarrow 2FeCl_3 + 4H_2O + Q,$$

dans les conditions où nous l'avons mis en jeu, en solution, à 70° C :

1ère goethite.

$$\left[360\ HCl\ .\ 2\,736\ H_2O\ .\ 2FeCl_3\right]_{\text{dissous}} - \left[2\alpha\ FeOOH_{\mathcal{E}_1}\ .\ 0,8\ H_2O\right]_{\text{condensé}}$$
$$\longrightarrow \left[354\ HCl\ .\ 2\,740,8\ H_2O\ .\ 4FeCl_3\right]_{\text{dissous}} - (6\,630 + 0,2788\,\mathcal{E}_1)\ \text{cal et } m^2$$

2ème oxyde ferrique.

$$\left[360\ HCl\ .\ 2\,736\ H_2O\ .\ 2FeCl_3\right]_{\text{dissous}} - \left[\alpha Fe_2O_{3\mathcal{E}_2}\ .\ 1,8\ H_2O\right]_{\text{condensé}}$$
$$\longrightarrow \left[354\ HCl\ .\ 2\,740,8\ H_2O\ .\ 4FeCl_3\right]_{\text{dissous}} - (9\,687 + 0,1848\,\mathcal{E}_2)\ \text{cal et } m^2$$

La réaction de déshydratation :

$$2\,\alpha FeOOH \longrightarrow \alpha Fe_2O_3 + H_2O + \Delta H,$$

s'écrit alors, à 70° C, tous les corps étant condensés :

$$2\,\alpha FeOOH_{\mathcal{E}_1}\ .\ 0,8\ H_2O \longrightarrow \alpha Fe_2O_{3\mathcal{E}_2}\ .\ 1,8\ H_2O + (3\,057 + 0,1848\,\mathcal{E}_2 - 0,2788\,\mathcal{E}_1)\ \text{cal et } m^2$$

L'écriture signifie qu'une partie, au moins, de l'eau non-combinée mouille la surface de l'échantillon ; la surface de celui-ci, $\mathcal{E}_1$ ou $\mathcal{E}_2$, est mesurée après désorption.

Par extension, nous écrirons la réaction suivante, valable pour des échantillons en état d'équilibre avec la pression de H_2O, aux valeurs de l'atmosphère ambiante: nous n'écrirons que l'eau combinée, mais il est entendu que les échantillons réels retiennent en plus une eau fixée superficiellement.

$$2\,\alpha FeOOH_{\mathcal{E}_1} \longrightarrow \alpha Fe_2O_{3\mathcal{E}_2} + H_2O + (3,06 + 0,00018\,\mathcal{E}_2 - 0,00028\,\mathcal{E}_1)\ \text{kcal et } m^2$$

3.2.4. LES CHALEURS DE CRISTALLISATION ET LA CHALEUR DE DESHYDRATATION.

Les résultats précédents signifient que la chaleur de déshydratation de la goethite est la résultante de 3 termes :

1er : l'enthalpie de réaction entre macrocristaux,

2ème : la différence d'enthalpie entre l'état macrocristallin et l'état de division de la goethite considérée,

3ème : la différence d'enthalpie entre l'état macrocristallin et l'état de division de l'oxyde ferrique produit.

Nous pouvons calculer chacun de ces termes à l'aide des relations du type $\Delta H = f(\mathcal{E})$, ajustées linéairement (paragraphe 3.2.3) et de la formule $\mathcal{E} = \frac{6M}{\rho . l}$ (paragraphe 3.2.1).

Cette expression est établie pour des unités homogènes ; mais il est plus commode d'exprimer $\mathcal{E}$ en m^2, M/ρ en cm^3/mole et l en Å, elle s'écrit alors : $\mathcal{E} = 6.10^4 . \frac{M}{\rho} . \frac{1}{l}$

Sur la *figure 30,* nous avons représenté graphiquement les valeurs de $\mathcal{E}$ en fonction de l, pour 2 αFeOOH, αFe_2O_3 et $\alpha Fe_2O_3 + H_2O$, en supposant dans ce dernier cas, que l'eau est distribuée dans toute la substance à la surface des "grains" d'arête l, et ceci d'une façon homogène.

Remplaçons $\mathcal{E}$ par sa valeur et écrivons à nouveau l'équation énergétique de la réaction de déshydratation :

$$2\,\alpha FeOOH_{l_1} \longrightarrow \alpha Fe_2O_{3_{l_2}} + H_2O + \left(3,06 + \frac{342}{l_2} - \frac{676}{l_1}\right) \text{kcal et Å},$$

ou, en faisant apparaître séparément les différents termes (tableau X).

Réaction	Etat initial	Etat final	Enthalpie de réaction à 70°C
Déshydratation	$2\,\alpha FeOOH_{l=\infty}$	$\alpha Fe_2O_{3_{l=\infty}} + H_2O$	+ 3,06 kcal
Cristallisation	$2\,\alpha FeOOH_{l=l_1}$	$2\,\alpha FeOOH_{l=\infty}$	$-\frac{676}{l_1}$ kcal et Å
Cristallisation	$\alpha Fe_2O_{3_{l=l_2}}$	$\alpha Fe_2O_{3_{l=\infty}}$	$-\frac{342}{l_2}$ kcal et Å

TABLEAU X

Rappelons que les enthalpies de cristallisation, ainsi calculées, sont valables pour des substances homogènes, constituées d'édifices cristallins élémentaires de forme cubique, dont l'arête a la longueur l .

Nous avons représenté l'importance de l'enthalpie superficielle en fonction de la taille des cristallites cubiques *(figure 31).* Cette illustration logarithmique des formules écrites dans le tableau X ne prétend qu'à une commodité de lecture ; à titre de vérification, nous y avons porté quelques valeurs expérimentales déduites des mesures de surface. Ces courbes montrent que, dans cette étude, les enthalpies superficielles ne deviennent négligeables devant la précision calorimétrique expérimentale ($\pm$ 0,25 kcal/mole), que si les corps étudiés sont constitués de "grains" de matière d'au moins 5 000 Å chacun.

Cette remarque met en cause les mesures calorimétriques des substances peu solubles pour lesquelles l'étude est nécessairement pratiquée sur des échantillons très divisés.

Nous avons arrêté le tracé des droites à 30 Å *(figure 31),* car la structure élémentaire décelée par J. Lima-de-Faria et P. Gay (17) au cours de la déshydratation d'un monocristal de goethite, a des dimensions de cet ordre de grandeur ; dans ces conditions, la chaleur de cristallisation de 2 αFeOOH atteindrait 22 kcal et celle de αFe_2O_3, 10 kcal. Ceci, en supposant que la notion d'enthalpie superficielle ait un sens à de telles dimensions et que la valeur numérique de cette enthalpie superficielle soit constante, depuis cette taille jusqu'à un cristal de taille infinie.

3.2.5. COMPARAISON ENTRE LES ENTHALPIES SUPERFICIELLES ET LES ENERGIES SUPERFICIELLES.

Les chaleurs de cristallisation calculées sont importantes (paragraphe 3.2.4) ; elles sont déduites des mesures de chaleur de dissolution et de surface et correspondent à des valeurs de l'enthalpie superficielle ΔH_S, de 0,28 et 0,185 cal/m^2 pour 2 αFeOOH et αFe_2O_3, respectivement. Essayons de vérifier la vraisemblance de telles valeurs de ΔH_S.

Nous ne connaissons aucune mesure de l'enthalpie superficielle d'un corps solide, mais W.D. Kingery (71), P. Kozakevitch (72), S.I. Popel et O.A. Esin (73), entre autres, ont mesuré les valeurs de l'énergie libre superficielle ΔG_S, de plusieurs oxydes liquides ; ces valeurs de ΔG_S résultent de mesures mécaniques à une température déterminée.

ΔG_S et ΔH_S sont liés par la relation thermodynamique classique : $\Delta G_S = \Delta H_S - T\Delta S_S$, où ΔS_S est l'entropie superficielle, terme inaccessible directement mais qui pourrait être trouvé par l'étude de $\Delta G_S = f(T)$. Nous ne connaissons actuellement aucune mesure permettant de chiffrer ΔS_S, mais nous remarquerons que T est seulement de 343° K ; nous admettrons donc, faute de mieux, que le produit $T\Delta S_S$ est toujours négligeable devant ΔH_S, ou sous une autre forme, que l'enthalpie superficielle est intégralement récupérable en travail au cours d'une cristallisation et nous écrirons : $\Delta H_S \simeq \Delta G_S$.

Dans ces conditions, nous comparerons les enthalpies superficielles ΔH_S, de αFeOOH et αFe_2O_3 avec les énergies libres superficielles ΔG_S, des oxydes liquides Al_2O_3 et FeO, ce dernier oxyde présentant une tension superficielle peu sensible à la présence d'une faible quantité de Fe_2O_3 (73).

Pour faire cette comparaison (tableau XI), nous exprimerons les valeurs de ΔH_S avec l'unité usuellement admise pour exprimer numériquement ΔG_S, savoir l'unité c.g.s. d'énergie par unité de surface. Rappelons que

$$1 \text{ cal/m}^2 = 4,184.10^3 \text{ ergs/cm}^2.$$

Corps	Température T°K	ΔH_S erg/cm^2	ΔG_S erg/cm^2	Références
Al_2O_3	2 320		690	W.D. KINGERY (71)
FeO	1 693		585	P. KOZAKEVITCH (72)
αFeOOH	343	1 170		Présente étude
αFe_2O_3	343	770		Présente étude

TABLEAU XI

Il est également connu que la présence de faibles quantités d'autres oxydes moins fusibles, Ca0, Mg0, etc.. modifie les valeurs de ΔG_S indiquées ci-dessus ; ces oxydes pourraient présenter, par conséquent, des valeurs sensiblement plus diverses de ΔG_S.

Conclusion.

Les valeurs de ΔH_S, déduites de nos mesures de surface et d'enthalpie de dissolution, sont d'un ordre de grandeur comparable à celui des valeurs de ΔG_S mesurées sur des oxydes liquides. Notre méthode d'étude est un moyen d'aborder la mesure de la tension superficielle des corps solides.

3.2.6. ENTHALPIE DE DECOMPOSITION EN FONCTION DE L'ETAT DE DIVISION.

Nous avons calculé les chaleurs de cristallisation (paragraphe 3.2.4), elles sont importantes et par suite, nous avons précisé que la chaleur de déshydratation ne peut être calculée que si l'état de division initial d'une part, et l'état de division final d'autre part, sont spécifiés. La chaleur de déshydratation exprimée en fonction des surfaces (paragraphe 3.2.3) ou des tailles des cristallites (paragraphe 3.2.4), peut être également exprimée en fonction des nombres de cubes élémentaires N_1 et N_2, constituant une mole de goethite et une mole d'oxyde ferrique.

Soit une substance de densité ρ ; considérons une molécule gramme de masse M, divisée en N masses élémentaires, toutes identiques et de forme cubique, de longueur d'arête l ; ces paramètres sont liés entre eux et nous pouvons écrire :

$$N = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{1}{l^3} \quad \text{et} \quad \mathcal{E} = 6 . N^{\frac{1}{3}} . \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}, \text{ en unités homogènes.}$$

ou encore : $N = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{10^{24}}{l^3}$

avec l en Å et $\frac{M}{\rho}$ en cm^3 $\begin{cases} \frac{M}{\rho} = 40,4 \text{ pour } \alpha FeOOH \\ \frac{M}{\rho} = 30,8 \text{ pour } \alpha Fe_2O_3 \end{cases}$

Ecrivons la réaction de déshydratation en fonction de l'état de division :

$$2\alpha FeOOH_{N_1} \rightarrow \alpha Fe_2O_{3_{N_2}} + H_2O + \left[3,06 + \frac{342}{10^8}\left(\frac{N_2}{30,8}\right)^{1/3} - \frac{676}{10^8}\left(\frac{N_1}{40,4}\right)^{1/3}\right] \text{kcal}$$

Il est intéressant d'étudier le cas particulièrement simple dans lequel l'état de division est choisi identique, pour l'état initial $2\,\alpha FeOOH$ et pour l'état final $\alpha Fe_2O_3 + H_2O$.

La réaction de déshydratation à nombre de cristallites constant s'écrit à 70° C :

$$(2\,\alpha FeOOH)_N \rightarrow (\alpha Fe_2O_3)_N + H_2O + 3,1 - 8,8\,\frac{N^{1/3}}{10^7} \text{ kcal}$$

Au cours de cette réaction la surface varie, car en effet, le volume molaire M/ρ, n'a pas la même valeur pour la goethite et l'oxyde ferrique.

$$\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = 6\left[\left(\frac{M_2}{\rho_2}\right)^{2/3} - \left(\frac{M_1}{\rho_1}\right)^{2/3}\right] N^{1/3}$$

La réaction considérée entre surfaces sèches, donc avec extraction de l'eau de composition, entraîne une diminution de la surface dont la valeur est :

$$\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_1 = -12,7\,\frac{N^{1/3}}{10^4}\ m^2/\text{mole}$$

Nous venons de considérer une réaction dans laquelle la déshydratation est envisagée entre des agrégats de matière contenant tous le même nombre d'atomes de fer. Au cours du départ de l'eau combinée, la surface des solides diminue, d'autant plus que les corps sont plus divisés, mais l'enthalpie de la réaction dépend de l'état de division *(figure 32)*.

Conclusion.

La réaction de déshydratation à 70° C est endothermique pour les gros cristaux et exothermique pour les petits cristaux ; l'enthalpie de réaction s'annule pour des cristaux d'environ 100 Å *(figure 33)*.

3.2.7. FORMATION ET DECOMPOSITION DE LA GOETHITE.

Considérons la réaction réversible :

$$(2\,\alpha FeOOH)_{N_1} \rightleftharpoons (\alpha Fe_2O_3)_{N_2} + H_2O,$$

entre la goethite divisée en N_1 cristallites cubiques identiques, l'oxyde ferrique divisé en N_2 cristallites identiques et l'eau sous la pression permettant l'équilibre à la température T. L'enthalpie libre de cette réaction est :

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, avec $\Delta G = 0$ à l'état d'équilibre.

La valeur du terme d'entropie ΔS nous est inconnue, mais nous pouvons la considérer, à une température donnée, comme la résultante de deux termes : l'entropie de réaction entre macrocristaux ΔS_o et la variation d'entropie $\Delta S'$ due aux états de division N_1 et N_2. Ce terme fait intervenir les entropies superficielles et les entropies de configuration. Nous avons déjà exposé les raisons de négliger les entropies superficielles (paragraphe 3.2.5) et nous considérerons maintenant uniquement les cas où $N_1 = N_2$; dans ces conditions, la différence d'entropie de configuration entre l'état initial et l'état final est nul, puisque le nombre de particules est le même pour les deux états. Nous pouvons donc écrire $\frac{\partial \Delta S}{\partial N} = 0$

Considérons la réaction réversible, à degré de division constant :

$$(2\ \alpha FeOOH)_N \rightleftharpoons (\alpha Fe_2O_3)_N + H_2O,$$

et calculons la valeur de son enthalpie libre en utilisant l'équation de l'enthalpie de réaction à N constant du paragraphe 3.2.6 ; nous écrirons, à 70° C, dans le sens $\longrightarrow$

$$\Delta G_N = 3,1 - \frac{8,8}{10^7} N^{1/3} - T\Delta S$$

L'influence de l'état de division sur la cinétique des réactions est un sujet qui préoccupe de nombreux chercheurs et toute une littérature est consacrée à ce problème. Nous n'aborderons pas ici ce vaste sujet, et les quelques remarques qui suivent n'ont trait qu'à des conséquences applicables à l'état d'équilibre. Il sera certainement difficile pour des raisons expérimentales, d'apporter une preuve convaincante de la validité des conclusions qualitatives suivantes. Il faut aussi souligner que, même si l'on réussissait à apporter cette preuve, elle ne serait nullement contradictoire avec l'effet cinétique ; celui-ci jouant probablement un rôle beaucoup plus important.

Conclusions qualitatives.

1ère : l'enthalpie libre de la réaction est une fonction de l'état de division. La définition de l'état standard doit comprendre une spécification du degré de division N ; usuellement ΔG est exprimée pour la réaction entre monocristaux, c'est-à-dire pour N = 1.

2ème : l'enthalpie libre de la réaction considérée diminue lorsque le degré de division augmente : $\frac{\partial \Delta G}{\partial N} < 0$. Il s'ensuit qu'à N constant, la réaction est d'autant plus probable que l'état de division est plus prononcé.

3ème : un accroissement du degré de division et une augmentation de la température agissent dans le même sens sur l'enthalpie libre. En d'autres termes, une diminution donnée d'énergie libre peut être obtenue par une augmentation de la température ou par un accroissement du degré de division.

4ème : une diminution du degré de division augmente l'enthalpie libre du système, s'oppose à la réaction de déshydratation et inversement favorise la réaction de réhydratation. Plus précisément, soit un mélange de fins cristaux de $(2\ \alpha FeOOH)_N$ et de $(\alpha Fe_2O_3)_N$, en présence d'eau, et maintenu à la température de réaction réversible pour ce degré de division N, l'enthalpie libre de ce système sera modifiée par le développement des cristaux, elle sera minimale pour la réaction inverse complète, transformant intégralement la substance en gros cristaux de goethite.

5ème : dans un mélange hétérogène maintenu à la température T de réaction réversible pour le degré de division N, et dans lequel $2\ \alpha FeOOH$ et αFe_2O_3 sont présents à plusieurs degrés de divisions N', N'', N''' etc..., il se produira une somme de réactions :

a) croissance des cristaux de $(\alpha FeOOH)_{N'}$ pour $N' < N$

b) déshydratation des cristaux de $(\alpha FeOOH)_{N''}$ pour $N'' > N$

c) croissance des cristaux de $(\alpha Fe_2O_3)_{N'''}$ pour $N''' > N$

d) réhydratation des cristaux de $(\alpha Fe_2O_3)_N$.

Chacune de ces réactions possède une cinétique particulière et après un temps de durée finie et mesurable, le mélange sera encore hétérogène mais les cristaux de $(\alpha FeOOH)$ et de (αFe_2O_3) seront plus développés. Après un temps suffisant, peut-être une ère géologique, les cristaux de goethite pourront être très développés.

Dans tous les cas, la taille des cristaux de αFe_2O_3 restera inférieure ou égale à une taille limite correspondant à l'état de division N, pour lequel la réaction de déshydratation s'inverse à la température T considérée.

1ère remarque.

Ces conclusions découlent de l'équation de réaction à 70° C. Lorsque la température s'accroit, les valeurs des termes de cette équation sont modifiées, et il est bien certain qu'à partir d'une certaine température, la réaction de réhydratation est physiquement impossible.

Cependant, le sens général de ces conclusions est en accord avec les faits expérimentaux observés, lors de l'étude de la préparation des échantillons de goethite synthétique (paragraphe 1.2.4). Confrontons, l'une après l'autre, ces cinq conclusions avec les faits expérimentaux correspondants :

1ère : les conditions d'obtention de la déshydratation dépendent de l'histoire de l'échantillon *(figure 3)*.

2ème : à une température déterminée, la déshydratation est d'autant plus avancée que les cristaux sont moins gros *(figure 2,* échantillons 2, 3, 5).

3ème : à une teneur en eau déterminée, la température de déshydratation est d'autant plus élevée que les cristallites sont plus développées *(figure 2,* échantillons 2, 3, 5 et *figure 4).*

4ème : le vieillissement d'un gel à la pression atmosphérique conduit à l'obtention de la goethite $(2\ \alpha FeOOH)$ et non de l'oxyde ferrique (traitement 3 c, paragraphe 1.2.3). Le traitement d'échantillons en atmosphère humide à 90° C, développe toujours les cristaux de goethite pré-existants *(figure 5)*.

5ème : la déshydratation d'un mélange hétérogène s'établit dans un domaine étendu de température *(figure 2*, échantillon 4). D'autre part, les cristaux de αFe_2O_3 obtenus par le traitement humide d'un gel ne sont jamais très développés, ils sont souvent mélangés de goethite (traitements 3a et 3b, paragraphe 1.2.3).

2ème remarque.

Ces conclusions permettent d'expliquer l'irréversibilité apparente de la déshydratation d'un cristal de goethite, malgré l'existence de la goethite naturelle et de l'oxyde ferrique naturel. En effet, la goethite est l'aboutissement d'un gel vieilli, mais ce cristal se développe ; s'il est chauffé jusqu'à sa température de déshydratation, il éclate en petits cristaux, ainsi que M. S. Goldztaub l'avait signalé (14) et ainsi que le prouvent les surfaces des produits IA et IB (tableau VIII, paragraphe 3.1.5).

Cet éclatement engendre un état de division plus grand, pour lequel la température de réaction réversible est déplacée. Il se produit alors un grossissement lent des cristaux de αFe_2O_3 jusqu'à la taille de réaction réversible à cette température, mais, à cette taille, la réaction superficielle de réhydratation progresse trop lentement pour être observable dans les conditions usuelles. Si la calcination est poursuivie à de plus hautes températures, les cristaux d'oxyde ferrique se développent tellement que la surface de réaction devient infime, et la réaction de réhydratation devient impossible.

3ème remarque.

Répétons que ces conclusions résultent de mesures à la pression atmosphérique, à la température de 70° C, sur des substances de synthèse ; il est bien certain qu'au cours de son histoire, un échantillon minéralogique a été soumis à des conditions différentes de température et de pression, et que la présence de constituants secondaires complique le problème. Nos conclusions ne prétendent qu'à apporter une interprétation qualitative des phénomènes ; cette interprétation est basée sur le rôle joué par l'état de division dans les conditions d'équilibre de la réaction GOETHITE↔OXYDE FERRIQUE + EAU, ce facteur apparait parce que l'énergie superficielle spécifique n'a pas la même valeur pour la goethite et l'oxyde ferrique ; la cristallisation de la goethite est préférentielle, car c'est elle qui libère le plus d'énergie.

3.3 - CONCLUSION

3.3.1 - MESURES ANTERIEURES ET PRESENTE ETUDE.

La comparaison de cette étude de la goethite et des précédentes peut porter sur trois points.

I - Les échantillons.
II - Les méthodes d'étude.
III - Les résultats.

Examinons successivement chacun de ces points :

I - LES ECHANTILLONS.

Les études antérieures concernaient soit des échantillons minéralogiques, soit des échantillons de synthèse dans lesquels la goethite était parfois identifiée par la couleur des produits, ou même dosée par la teneur en eau des échantillons. Nous avons montré aux paragraphes 1.2.1 et 1.2.4 que :

a) la présence des constituants secondaires dans la goethite naturelle excluait son étude calorimétrique,
b) la couleur d'un échantillon est un renseignement insuffisant pour l'identification d'une phase, le secours des rayons X est nécessaire, le problème de la détermination des phases dans une substance extrêmement divisée reste sans solution,
c) l'hygroscopicité très marquée rend difficile le dosage de l'eau combinée et interdit, en fait, le dosage de la goethite dans une substance hétérogène.

II - LES METHODES D'ETUDE.

Les études antérieures de la goethite employaient les moyens d'investigation suivants :
- l'analyse thermique différentielle,
- la calorimétrie de dissolution,
- les rayons X.

Nous avons montré aux paragraphes 1.1.3, 1.1.4, 1.2.1, 2.2.4, 2.3.3 et 3.1.1 que :

a) l'analyse thermique différentielle ne pouvait donner qu'un aperçu du phénomène de déshydratation, elle est inapte à fournir des renseignements quantitatifs dans ce cas,
b) la calorimétrie de dissolution nécessite l'étude et la mise au point d'un dispositif spécialement adapté à l'étude des substances difficiles à dissoudre, ainsi qu'un mode opératoire évitant tout risque d'interférence entre l'effet étudié et un éventuel effet de vieillissement parasite,
c) les rayons X permettent l'identification des phases, ils sont utiles pour estimer l'ordre de grandeur de la taille des cristallites,
d) la méthode B.E.T. de mesure des surfaces s'est révélée indispensable à l'étude complète de la déshydratation de la goethite,
e) l'analyse thermopondérale isotherme, pratiquée dès le début de l'étude, nous a mis en garde contre une interprétation hâtive de la teneur en eau ; elle nous a permis de préciser la température de déshydratation et de définir un protocole de mesures calorimétriques.

III - LES RESULTATS.

Les études antérieures indiquaient notamment que :

a) la goethite naturelle contient souvent plus qu'une molécule d'eau,
b) elle se déshydrate vers 350°C en absorbant environ 18 kcal,
c) la goethite synthétique est obtenue en autoclave en milieu fortement alcalin,
d) la recristallisation de l'oxyde ferrique peut libérer 13 kcal/mole,
e) l'oxyde ferrique calciné à plus de 600°C ne peut plus être l'objet d'une mesure de chaleur de dissolution.

La présente étude apporte les précisions suivantes :

a) un échantillon minéralogique contenant 80 % de goethite se déshydrate vers 270°C seulement, en libérant 1 molécule de H_2O pour une molécule de Fe_2O_3, l'eau excédentaire est libérée depuis l'ambiante jusque vers 400°C, son étude calorimétrique s'avère impossible,
b) une goethite synthétique peut être obtenue par divers moyens de vieillissement d'un gel, le choix de ces moyens conditionne les caractères de l'échantillon : teneur en eau totale, forme de la courbe déshydratation, enthalpie de dissolution, surface après désorption,
c) un oxyde ferrique alpha peut être obtenu par plusieurs moyens de vieillissement d'un gel ou par la déshydratation de la goethite ; la température de calcination influe sur le degré de cristallisation, l'enthalpie et la surface après désorption,
d) l'énergie libérée par la cristallisation de la goethite et de l'oxyde ferrique est importante, elle a respectivement pour valeur : 676 et 342 kcal/Å,

e) ces valeurs correspondent à des énergies superficielles de 770 et 1 170 ergs/cm2, comparables aux énergies superficielles connues pour les oxydes liquides,

f) l'enthalpie de déshydratation de la goethite, à 70°C, dépend de l'état de division initial et de l'état de division final considérés,

g) même à degré de division identique pour l'état initial et l'état final, l'enthalpie absorbée par la réaction diminue lorsque ce degré de division croît : $\Delta H = + 3,1$ kcal entre macrocristaux, $\Delta H = 0$ entre cristaux de 100 Å et $\Delta H = - 6$ kcal entre cristaux de 30 Å, taille limite décelée au moyen des rayons X (réf. 17),

h) l'énergie superficielle de la goethite, supérieure à l'énergie superficielle de l'oxyde ferrique, explique le développement des cristaux de goethite au cours du vieillissement d'un gel dans des conditions de pression et de température voisines de l'ambiante.

3.3.2 - CONCLUSIONS GENERALES .

Cette étude de la déshydratation de la goethite se situe dans le programme d'études thermochimiques des substances d'intérêt sidérurgique. A cette occasion, nous avons réalisé et mis au point un calorimètre à dissolution original, conçu pour la mesure des dégagements de chaleur faibles, lents et en milieu très agressif. Le fonctionnement de cet instrument a été vérifié d'après les normes internationales, il s'est révélé précis à 0,2 % et exact à 0,4 %. L'étude de la déshydratation de la goethite a nécessité la préparation d'échantillons purs, au laboratoire, et a entraîné la mesure simultanée de plusieurs grandeurs : la teneur en eau, la chaleur de dissolution, la taille des cristallites, la surface. Les résultats mettent en évidence l'importance de l'énergie superficielle dès que les échantillons étudiés sont divisés en cristallites d'une taille inférieure à 5 000 Å. L'écriture correcte de la réaction doit spécifier la surface initiale $\mathcal{E}_1$, et la surface finale $\mathcal{E}_2$, des produits solides de la réaction :

$$(2\,\alpha FeOOH)_{\mathcal{E}_1} \longrightarrow (\alpha Fe_2O_3)_{\mathcal{E}_2} + H_2O + \Delta H$$

A 70° C, $\boxed{\Delta H = 3100 \pm 500 + 0,18\,\mathcal{E}_2 - 0,28\,\mathcal{E}_1 \text{ cal/mole et } \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_1 \text{ en } m^2}$

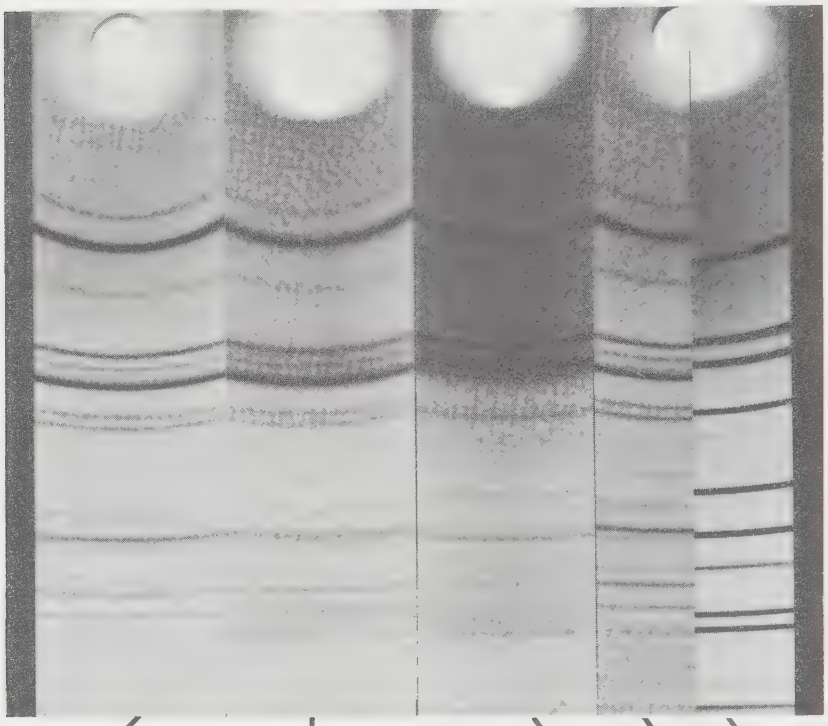
Cette relation doit être considérée pour expliquer les conditions de la formation et de la déshydratation de la goethite.

Les conclusions concernant l'étude de la goethite sont généralisables à toutes les études au moyen de la calorimétrie de dissolution des substances solides. L'énergie superficielle doit être systématiquement mesurée dans toutes les réactions mettant en jeu des corps très divisés. C'est le cas des réactions avec éclatement des cristaux, ou des réactions étudiées sur des microcristaux, car impraticables sur les macrocristaux. L'étude des substances difficilement solubles doit donc être conduite avec beaucoup de circonspection ; en effet, il ne suffit pas de préparer des échantillons très divisés et d'assurer leur dispersion dans le solvant, il faut aussi chiffrer la valeur énergétique de cet état divisé ; il est aussi préférable d'éviter les substances extrêmement divisées ($\mathcal{E} > 20\,000$ m^2/ mole), de telles surfaces n'étant pas toujours intégralement accessibles. En respectant ces conditions, les mesures de laboratoire possèdent toute leur valeur, elles peuvent être utilisées pour l'établissement du bilan thermique d'un processus industriel défini.

o o

o

Fig.21. Diagrammes Debye-Scherrer des préparations synthétiques.



Repère	Calcination à l'air libre	
	θ°C	durée
A	130	2 jours
B	300	80 min.
C	300	50 heures
D	990	2 heures

Repère	Calcination à l'air libre	
	θ°C	durée
A	90	3 jours
B	150	2 heures
C	200	2 heures
D	300	2 heures
E	500	2 heures
F	680	2 heures

Repère	Calcination à l'air libre	
	θ°C	durée
A	100	2 jours
B	200	2 heures
C	300	2 heures
D	700	2 heures

TABLEAU V

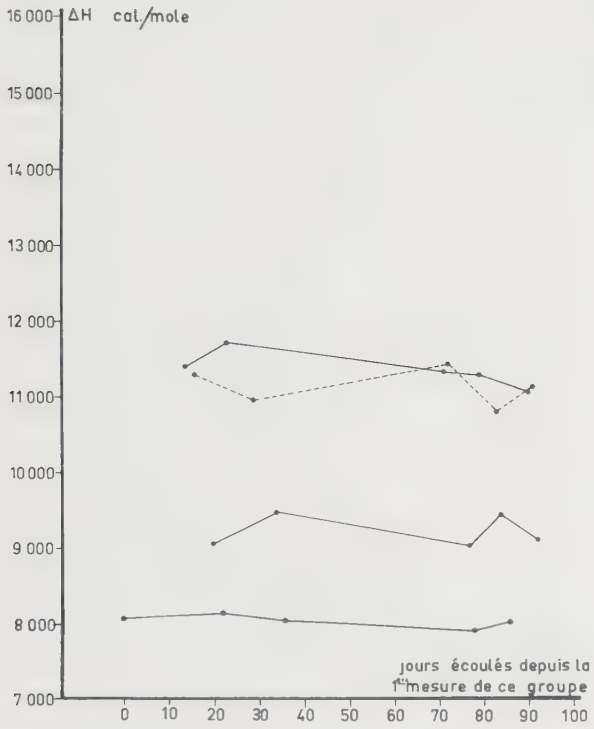


Fig. 22. Chaleur de dissolution des 4 produits de la préparation n° 1.

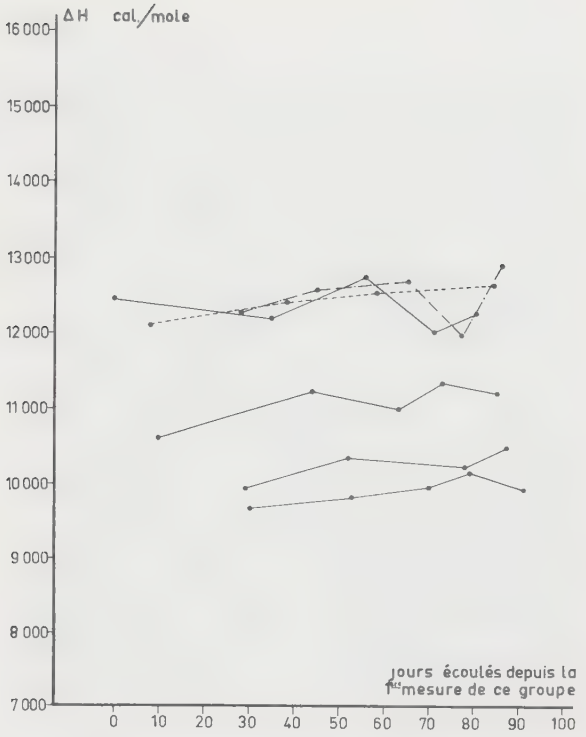


Fig. 23. Chaleur de dissolution des 6 produits de la préparation n° 2.

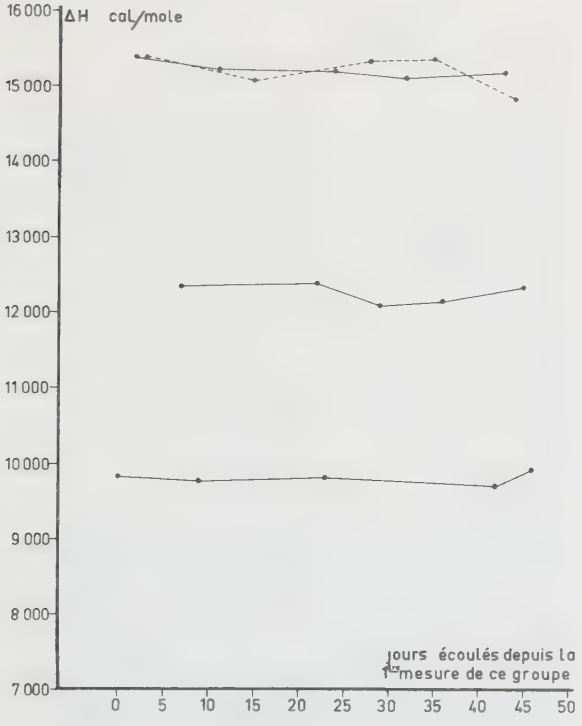


Fig. 24. Chaleur de dissolution des 4 produits de la préparation n° 3.

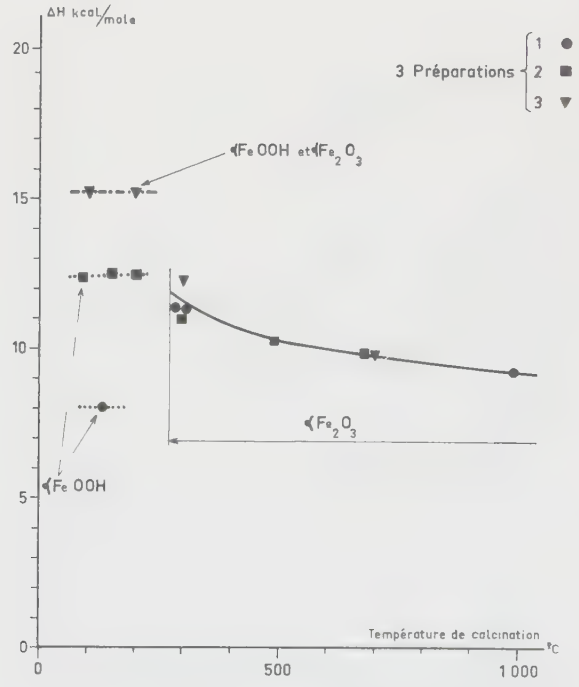


Fig. 25. Chaleur de dissolution en fonction de la température de calcination.

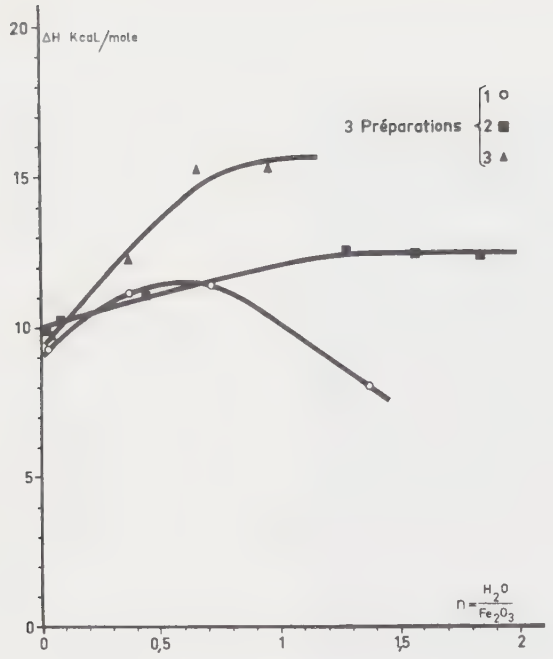


Fig. 26. Chaleur de dissolution en fonction de la teneur en eau.

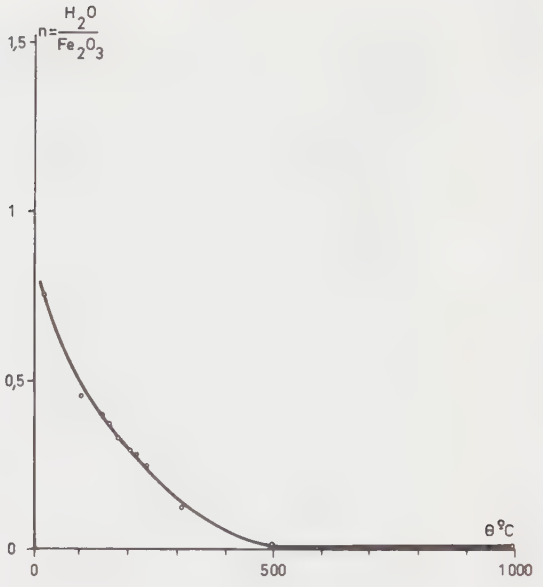


Fig. 27. Déshydratation de la préparation n° 3.

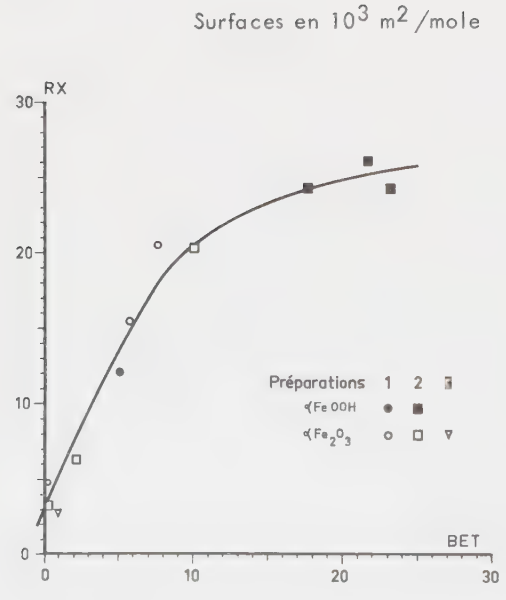


Fig. 28. Comparaison des méthodes rayons X et B. E. T.

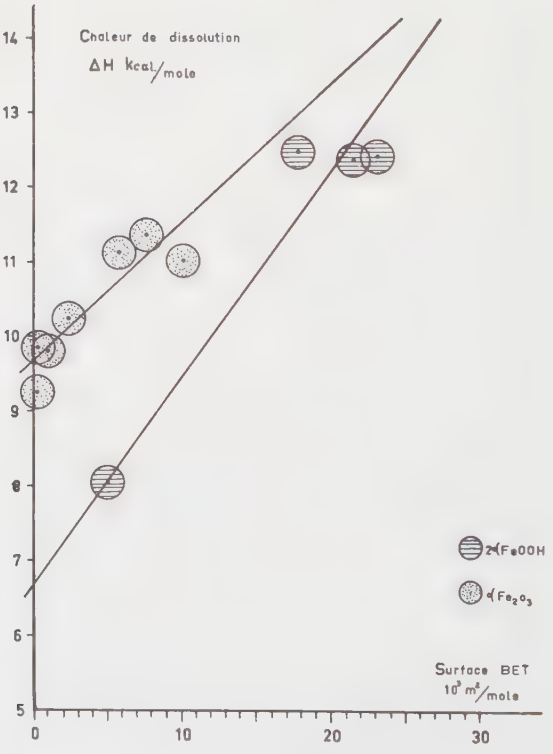


Fig. 29. Chaleur de dissolution en fonction de la surface B. E. T.

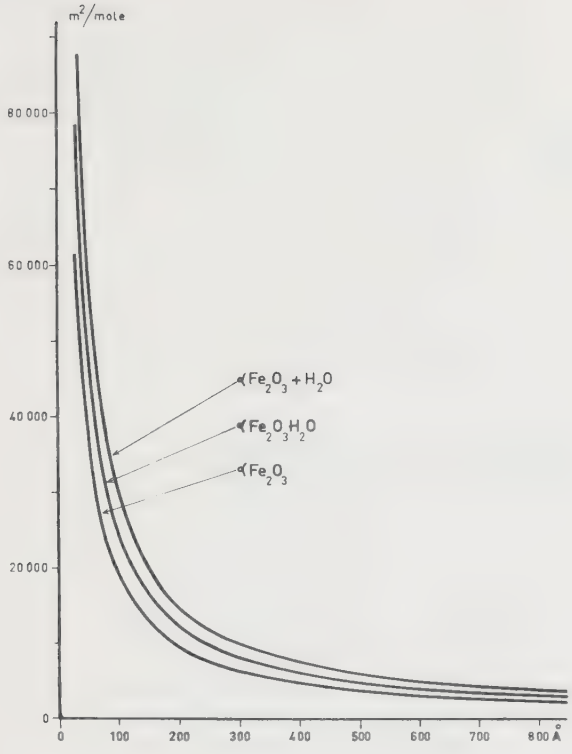


Fig. 30. Relation entre la surface et la dimension des cubes élémentaires.

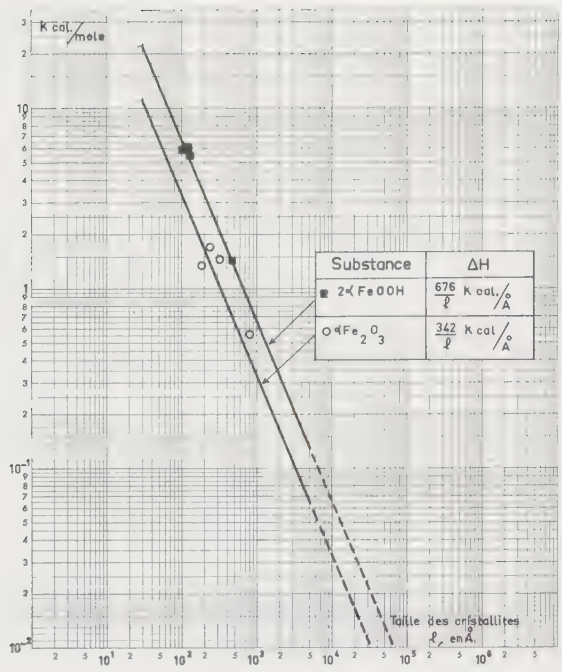


Fig. 31. Enthalpie superficielle d'une mole divisée en cristallites cubiques.

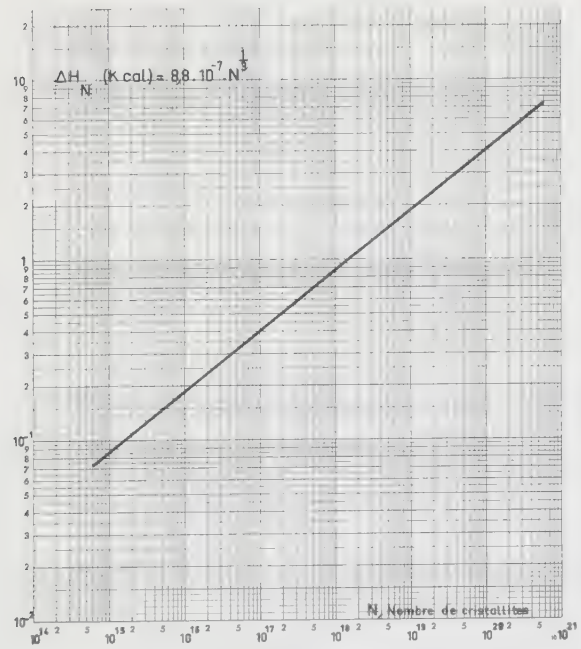


Fig. 32. Variation de l'enthalpie superficielle à la déshydratation.

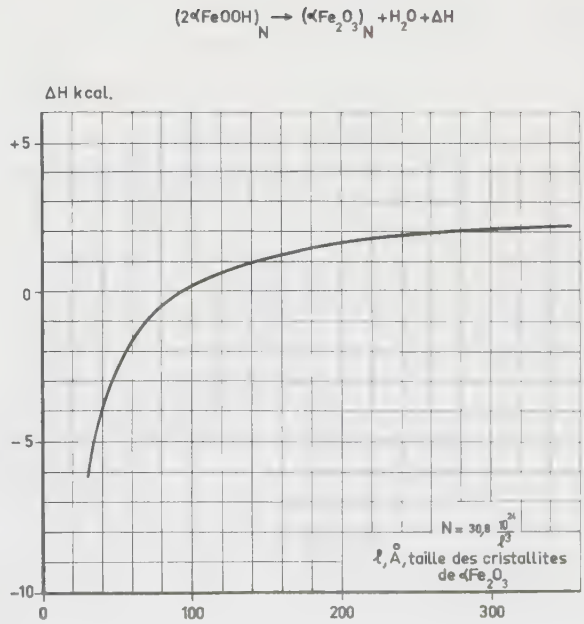


Fig. 33. Chaleur de déshydratation en fonction de la taille des cristallites.

BIBLIOGRAPHIE
par ordre de citation

1 - LENZ (D. G.) (1806) Tabellen, fol, Leipzig

2 - POSNJAK (E.), MERWIN (H.) - The hydrated ferric oxides.
Amer. Jour. Sci. (1919), 47, (4).

3 - KOURNAKOV (N. S.), RODE (E. I) - Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxydhydrate. Zs. anorg. Chemie (1928), 169, p. 57 - 80.

4 - STRAKHOV (N. M.) - Méthodes d'études des roches sédimentaires.
Gosgeoltekhizdat, (1957), 2, Moscou.

5 - DANIL'CHENKO (P. T.), MELESKO (P. S.) - Dehydration and rehydration in the system iron oxide-water.
Trudy. Krim. Fil. Akad. Nauk. S. S. S. R. (1953), 4, p. 3 - 12.

6 - KOYTUN (V. F.) - Dehydration and rehydration in the system iron oxide-water.
Pitan. Geol. Fiz. Khim. Min. Sirovini Krim.Akad. Nauk. Ukr. R. S. R (1959).

7 - GOKHALE (K. V. G. K.) - Studies on the oxidation of goethite.
Econ. Geol. (1961), 56, p. 1058 - 62.

8 - KOSAKEVITCH (A.) - La goethite.
IRSID (25 mai 1960), M-C-F. Z 3921.

9 - BENARD (J.), MICHEL (Mme A.), CHAUDRON (G.) - Etude physico-chimique des oolithes dans les minerais de fer de Lorraine.
Bull. Soc. fr. Min. Crist. (1944), p. 373 - 81.

10 - ROUBY (M.) - Observations sur la composition minéralogique des limonites des oolithes de la minette Lorraine.
Comptes Rendus (1961), 252, p. 3078 - 80.

11 - BÖHM (J.) - Über Aluminium-und Eisenhydroxyde.
Zs. anorg. Chemie (1925), 149, p. 203 - 16.

12 - BÖHM (J.) - Röntgenographische Untersuchung der mikrokristallinen Eisenhydroxydmin.
Zs. Krist. (1928), 68, p. 567 - 85.

13 - HABER (F.) - Über die Hydroxyde des Aluminiums und des dreiwertigen.
Eisens. Naturwissensch. (1925), 13, H. 49-50, p. 1007 - 12.

14 - GOLDZTAUB (M. S.) - Déshydratation des hydrates ferriques naturels.
Comptes Rendus (1931), 193, p. 533.

15 - GOLDZTAUB (M. S.) - Structure cristalline de la goethite.
Comptes Rendus (1932), 195, p. 964.

16 - FRANCOMBE (M. H.), ROOKSBY (H. P.) - Structure transformations effected by the dehydration of diaspore, goethite and delta ferric oxide.
Clay Min. Bull. (1959), 4, n° 21, p. 1 - 14.

17 - LIMA-de-FARIA (J.), GAY (P.) - Disordered structural states in the dehydration of goethite and diaspore.
Mineralogical Mag. (1962), 33, p. 37 - 41.

18 - FORMOZOVA (L. N.) - Minerais de fer du Nord de la région du lac d'Aral.
Tr. Geol. In-ta, vyp. 20. AN SSSR, M. (1959).

19 - HÜTTIG (G. F.), GARSIDE (H.) - Zur Kenntnis des Systems Eisenoxyd-Wasser.
Zs. anorg. Chemie (1929), 179, p. 49 - 76.

20 - HÜTTIG (G. F.), ZÖRNER (A.) - Zur Kenntis des aktiven Eigenschaften des Eisenoxyhydrate.
Zs. anorg. Chemie (1929), 184, p. 180 - 192.

21 - HÜTTIG (G. F.), KITTEL (H.) - Oxydhydrate und aktive Oxyde. Die magnetische Suszeptibilität von Präparaten des Systems Eisenoxyd/Wasser.
Zs. anorg. Chemie (1931), 199, p. 129 - 148.

22 - HÜTTIG (G. F.), MÖLDNER (H.) - Das System Eisen III oxyd/Wasser und seine Übergänge zu dem system Eisen III oxyd/Wasser.
Zs. anorg. Chemie (1931), 196 p. 177 - 187.

23 - KRAUSE (A.) - Über Hydroxyd-und Oxydhydratgele.
Zs. anorg. Chemie (1960), 306, p. 223 - 227.

24 - GLEMSER (O.) - Hydroxyde oder Oxydhydrate ?
Zs. anorg. Chemie (1960), 306, p. 228 - 233.

25 - ALBRECHT - Magnetische und krystallographische Untersuchungen über Eisen III - oxydhydrate.
Ber. D.D. Ch. Ges. (1929), 62, p. 1475.

26 - MACKENZIE (R.C.) - The differential thermal investigation of clays.
Mineral. Soc., London (1957).

27 - ARENS (P. L.) - A study on the differential thermal analysis of clays and clays minerals.
(1951), thèse, Wageningen.

28 - SCHELLMANN (W.) - Experimentelle Untersuchung über die sedimentäre Bildung von Goethit und Hämatit.
Chemie der Erde (1959), 20, 2, p. 104.

29 - BARSHAD (J.) - Calibration of D. T. A. apparatus.
Amer. Mineral (1952), 37, p. 667 - 694.

30 - SABATIER (G.) - La mesure des chaleurs de transformation à l'aide de l'analyse thermique différentielle.
Bull. Soc. franc. Min. Crist. (1954), 77, p. 1077.

31 - SMITH (F.), KIDD (D. J.) - Hematite - goethite relations in neutral and alkaline solutions under pressure.
Amer. Mineralogy (1949), 34, p. 403 - 412.

32 - FRICKE (R.) ACKERMANN (P.) - Über Wärmeinhalt und Gitterstruktur aktiver Eisen III - oxyd.
Zs. Elektrochemie, (1934), 40, p. 603 - 640.

33 - FRICKE (R.), KLENK (L.) - Wärmeinhalt und Gitterstruktur aktiver Eisen III - oxyd.
Zs. Elektrochemie, (1935), 41, p. 617 - 622.

34 - PORTEVIN (M. A.) - La méthode thermique du professeur Tamman et les recherches sur la constitution des Alliages de l'Université de Goettingen.
Rev. Métallurgie (1907), 4, p. 797.

35 - PORTEVIN (M. A.) - Notes sur l'emploi du galvanomètre différentiel.
Rev. Métallurgie (1908), 5, p. 297.

36 - MAZIERES (C.) - Microanalyse thermique différentielle. Applications physicochimiques.
Bull. Soc. Chim. de France (1961), p. 1695.

37 - WITTELS (M.) - The differential thermolanalyser as a Micro-calorimeter.
The Amer. Min. (1951), 36, n 7-8, p. 615.

38 - SOULE (J. L.) - L'interprétation quantitative de l'A. T. D.
Jour. de Phys. et le Radium. (1952), 13, p. 516.

39 - FÖLDVARI-VOGL (M.) et KLIBURSZKY (B.) - Essais sur la détermination des chaleurs de dissociation des minéraux.
Acta Geologica. Hung. (1958), 5, n° 2, p. 187 - 195.

40 - MAURAS (H.) - Les procédés utilisés dans l'étude de la décomposition thermique des systèmes solides.
Journ. Chim. Phys. (1963), 60, p. 1419.

41 - THOMSEN (J.) - Thermochemische Untersuchungen.
Leipzig (1882), 2, p. 415 - 20.

42 - TAMMANN (G.)- Kristallisieren und Schmelzen.
Leipzig (1903), p. 55 ff.

43 - EITEL (W.) - Thermochemical Methods in Silicate Investigation.
(1952), Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey, U.S.A.

44 - ROTH (W.A.), CHALL (P.) - Beiträge zur Thermochemie des Eisens.
Archiv Eisenhütt. (1930/31), 4, p. 87 - 94.

45 - ROTH (W.A.), WIENERT (F.) - Beiträge zur Thermochemie des Eisens.
Archiv Eisenhütt.(1934), 7, p. 455.

46 - BRUNAUER (S.), EMMETT (P.H.), TELLER (E.) - Adsorption of gases in multimolecular layers.
J. Am. Chem. Soc. (1939), 60, p. 309 - 19.

47 - GUINIER (A.) - Théorie et technique de la radiocristallographie.
(1956), chapitre 12, p. 482. Dunod - Paris.

48 - WIETZEL (R.) - Die Stabilitätsverhältnisse der Glas-und Kristallphase des Siliziumoxydes.
Zeits. anorg. Chem. (1921), 116, p. 71 - 95.

49 - NEUMANN (F.) - Über die Stabilitätsverhältnisse der Modifikationen im polymorphen System Al_2Si0_5.
Zeits. anor. Chem. (1925), 145, p. 193 - 238.

50 - SCHWIETE (H.E.), PRANSCHKE - Technic of determining the heats of solution in acids of different concentrations.
Zement (1935), 24, p. 593 - 598.

51 - THORVALDSON (T.), EDWARDS (R.R.), BAILEY (E.C.) - Die Bildungswärme von tetracalciumaluminiumferrit.
Zeits. anorg. Chem. (1938), 236, p. 310 - 319.

52 - FRICKE (R.), WULLHORST (B.) - Die Energiedifferenzen verschiedener Modifikationen der kristallisierten Zink-und Berilliumhydroxyd.
Zeits. anorg. Chem. (1932), 205, p. 127 - 143.

53 - MAIER (C.G.) - The heat of formation of zinc oxide.
J. Am. Chem. Soc. (1930), 52, p. 2159 - 2170.

54 - NEWMAN (E.S.), WELLS (L.S.) - Heats of hydration and transition of calcium sulfate.
J. Research N.B.S. (1938), 20, p. 825 - 836.

55 - JEFFES (J.H.E.), RICHARDSON (F.D.), PEARSON (J.) - The heats of formation of manganous orthosilicate and manganous sulphide.
Trans. Farad. Soc. (1954), 50,p. 364 - 370.

56 - ROTH (W.A.), TROITZSCH (H.) - Bildungswärme von Metakalziumsilikat (Wollastonit) und Ferroorthosilikat (Fayalit).
Archiv Eisenhütt.(1932), 6, p. 79 - 83.

57 - TORGESON (D.R.), SAHAMA (T.G) - Hydrofluoric acid solution calorimeter and the determination of heats of formation of $Mg_2 Si0_4$, $Mg Si0_4$ and $CaSi0_3$.
J. Am. Chem. Soc. (1948), 70, p. 2156 - 2160.

58 - SOUTHARD (J.C.) - Heat of hydration of calcium sulfate.
Ind. Eng. Chem. (1940), 32, p. 442 - 445.

59 - SIEMENS (C.W.) - On the increase of electrical resistance in conductors with rise of temperature.
Proc. Roy. Soc. London (1871), 19, n° 351, p. 443 - 445.

60 - CALVET (E.), PRAT (H.) - Microcalorimétrie.
Masson et Cie, Editeurs Paris (1956).

61 - BENSON (G.C.), GODDARD (E.D.), HOEVE (C.A.J.) - Adiabatic Solution Calorimeter.
Rev. Sci. Instr. (1956), 27, n° 9, p. 725 - 727.

62 - FERRIER (A.) - Calorimètre à dissolution pour la mesure des chaleurs de formation entre 20 et 80°C.
Comptes Rendus (1963), 256, p. 5337 - 5339

63 - Mme LEVY (H.) - Le Viton.
Ing. et Techn. (1960), 128, p. 45 - 50.

64 - FERRIER (A.) - Contribution à l'étude des dispositifs électriques utilisables pour le repérage précis des températures.
Mémoire d'Ingénieur CNAM. Paris (1948).

65 - FAIVRE (R.) - Contribution à l'étude des oxydes actifs et du problème des sous-oxydes métalliques.
Thèse Docteur es Sciences Physiques. Paris (1943).

66 - PEPPLER (R.B.), NEWMAN (E.S.) - Heat of solution of Zinc Oxide in 2 N Hydrochloric Acid.
J. Research N.B.S. (1951), 46, p. 121 - 123.

67 - NEWMAN (E.S.) - Zinc Oxide as a Standard Substance in the Solution Calorimetry of Portland Cement.
J. Research N.B.S. (1962), 66 A, n° 5, p. 381 - 388.

68 - PASCAL (P.) - Nouveau Traité de Chimie Minérale.
Masson et Cie Editeurs. Paris (1960), 16, p. 209 - 211.

69 - YANNAKIS - Bull. Soc. Chim. (1925), 4, n° 37, p. 401.

70 - ROSSINI (F.D.), WAGMAN (D.D.), EVANS (W.H.), LEVINE (S.), JAFFE (I.) - Selected values of Chemical thermodynamic properties.
Circular N.B.S. (1952), n° 500, p. 22 - 24.
U.S. Government printing office, Washington 25, D.C.

71 - KINGERY (W.D.) - Surface tension of some liquid oxides and their temperature coefficients.
J. Am. Ceram. Soc., (1959), 42, p. 6

72 - KOZAKEVITCH (P.) - Tension superficielle et viscosité des scories synthétiques.
Rev. Métall. (1949), 66, n^{os} 8, 9, p. 505.

73 - POPEL (S.I), ESIN (O.A.) - Fiz khim. Osnovy Proïzv Stali, 497, Symp, 24-29 janvier (1955), Moscou, Acad. Sc. URSS (1957).

74 - BASTENAIRE (F.) - Recherche de la meilleure estimation d'une constante physique sous certaines conditions limitant les ressources de l'expérimentateur.
IRSID (juillet 1963).

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE
par ordre alphabétique

ALBRECHT 25 (*)
ARENS (P. L) 27
BARSHAD (J.) 29
BASTENAIRE (F.) 74
BENARD (J.), MICHEL (Mme A.), CHAUDRON (G.) 9
BENSON (G. C.), GODDARD (E. D.), HOEVE (C. A. J.) 61
BÖHM (J.) 11
BÖHM (J.) 12
BRUNAUER (S.), EMMETT (P. H.), TELLER (E.) 46
CALVET (E.), PRAT (H.) 60
DANIL'CHENKO (P. T.), MELESKO (P. S.) 5
EITEL (W.) 43
FAIVRE (R.) 65
FERRIER (A.) 62
FERRIER (A.) 64
FÖLDVARI-VOGL (M.), KLIBURSZKY (B.) 39
FORMOZOVA (L. N.) 18
FRANCOMBE (M. H.), ROOKSBY (H. P.) 16
FRICKE (R.), ACKERMANN (P.) 32
FRICKE (R.), KLENK (L.) 33
FRICKE (R.), WULLHORST (B.) 52
GLEMSER (O.) 24
GOKHALE (K. V. G. K.) 7
GOLDZTAUB (M. S.) 14
GOLDZTAUD (M. S.) 15
GUINIER (A.) 47
HABER (F.) 13
HÜTTIG (G. F.), GARSIDE (H.) 19
HÜTTIG (G. F.), ZÖRNER (A.) 20
HÜTTIG (G. F.), KITTEL (H.) 21
HÜTTIG (G. F.), MÖLDNER (H.) 22
JEFFES (J. H. E.), RICHARDSON (F. D.) PEARSON (J.) 55
KINGERY (W. D.) 71
KOSAKEVITCH (A.) 8
KOZAKEVITCH (P.) 72
KOURNAKOV (N. S.), RODE (E. I.) 3
KOYTUN (V. F.) 6
KRAUSE (A.) 23
LENZ (D. G.) 1
LEVY (Mme H.) 63
LIMA-de-FARIA (J.), GAY (P.) 17
MACKENZIE (R. C.) 26
MAIER (C. G.) 53
MAURAS (H.) 40
MAZIERES (C.) 36
NEUMANN (F.) 49
NEWMAN (E. S.), WELLS (L. S.) 54
NEWMAN (E. S.) 67
PASCAL (P.) 68
PEPPLER (R. B.), NEWMAN (E. S.) 66
POPEL (S. I.), ESIN (O. A.) 73
PORTEVIN (M. A.) 34
PORTEVIN (M. A.) 35
POSNJAK (E.), MERWIN (H.) 2
ROSSINI (F. D.), WAGMAN (D. D.), EVANS (W. H.), LEVINE (S.), JAFFE (I.) 70
ROTH (W. A.), CHALL (P.) 44
ROTH (W. A.), WIENERT (F.) 45
ROTH (W. A.), TROITZSCH (H.) 56
ROUBY (M.) 10
SABATIER (G.) 30
SCHELLMANN (W.) 28
SCHWIETE (H. E.), PRANSCHKE 50
SIEMENS (C. W.) 59
SMITH (F.), KIDD (D. J.) 31
SOULE (J. L.) 38
SOUTHARD (J. C.) 58
STRAKHOV (N. M.) 4
TAMMANN (G.) 42
THOMSEN (J.) 41
THORVALDSON (T.), EDWARDS (R. R.), BAILEY (E. C.) 51
TORGESON (D. R.), SAHAMA (T. G.) 57
WIETZEL (R.) 48
WITTELS (M.) 37
YANNAKIS 69

(*) *Ces chiffres correspondent aux numéros bibliographiques par ordre de citation.*

LISTE DES TABLEAUX

n°		Page
I	- Dissolution d'une goethite naturelle.	14
II	- Dispersion des étalonnages.	29
III	- Dissolution de Zn 0 (comparaison avec le N. B. S).	30
IV	- Chaleur d'immersion.	34
V	- Traitements thermiques. *(figure 21)*	58
VI	- Teneur en eau et chaleur de dissolution.	46
VII	- Taille des cristallites (Rayons X) et chaleur de dissolution.	47
VIII	- Surface et chaleur de dissolution.	48
IX	- Ajustement de $\Delta H = f(\varepsilon)$.	50
X	- Enthalpie de réaction et enthalpies de cristallisation.	52
XI	- Comparaison des énergies superficielles.	52
XII	- Composition des solvants.	73
XIII	- Dissolution de Zn 0 dans HCl, 2N.	74
XIV	- Chaleur de dilution.	75
XV	- Mesures sur Fe_2O_3. n H_2O.	76
XVbis	- Mesures sur Fe_2O_3. n H_2O.	77

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I . Pages

Fig. 1 - Thermogravimétrie d'un échantillon naturel de goethite 17
Fig. 2 - Thermogravimétrie d'échantillons synthétiques : Fe_2O_3, n H_2O..... 18
Fig. 3 - Schéma de préparation des échantillons synthétiques 19
Fig. 4 - Déshydratation et recristallisation de deux goethites 20
Fig. 5 - Traitement humide, couleur des produits, croissance des cristaux. 21

CHAPITRE II .

Fig. 6 - Calorimètre à dissolution, plan 35
Fig. 7 - Calorimètre à dissolution, schéma fonctionnel 36
Fig. 8 - Calorimètre à dissolution, vue d'ensemble 37
Fig. 9 - Calorimètre à dissolution, agitateur et sondes 37
Fig.10 - Circuit thermométrique, schéma 38
Fig.11 - Thermistance de mesure, $\theta = f(R)$ 38
Fig.12 - Dilution du solvant en fonction de H_2O/Fe_2O_3 38
Fig.13 - Correction de dérive, 1er étalonnage 39
Fig.14 - Correction de dérive, dissolution. 39
Fig.15 - Correction de dérive, 2ème étalonnage 39
Fig.16 - Correction de dérive en fonction de la température de calcination. . . 40
Fig.17 - Correction de masse 40
Fig.18 - Correction d'eau 40
Fig.19 - Reproductibilité des mesures de dissolution des préparations 1, 2, 3. 41
Fig.20 - Calorimètre modifié pour mesurer les chaleurs d'immersion 42

CHAPITRE III .

Fig.21 - Diagrammes Debye-Scherrer des préparations synthétiques 58
Fig.22 - Chaleur de dissolution des 4 produits de la préparation n° 1. 59
Fig.23 - Chaleur de dissolution des 6 produits de la préparation n° 2. 59
Fig.24 - Chaleur de dissolution des 4 produits de la préparation n° 3. 59
Fig.25 - Chaleur de dissolution en fonction de la température de calcination 59
Fig.26 - Chaleur de dissolution en fonction de la teneur en eau 60
Fig.27 - Déshydratation de la préparation n° 3 60
Fig.28 - Comparaison des méthodes rayons X et B.E.T. 60
Fig.29 - Chaleur de dissolution en fonction de la surface B.E.T. 60
Fig.30 - Relation entre la surface et la dimension des cubes élémentaires ... 61
Fig.31 - Enthalpie superficielle d'une mole divisée en cristallites cubiques ... 61
Fig.32 - Variation de l'enthalpie superficielle à la déshydratation 61
Fig.33 - Chaleur de déshydratation en fonction de la taille des cristallites ... 61

4. - ANNEXES

4.1 - DÉTERMINATION DU NOMBRE D'ÉCHANTILLONS

4.2 - ANALYSES CHIMIQUES, PURETÉ DES PRODUITS

4.3 - TABLEAUX RÉCAPITULATIFS

4.1 - DÉTERMINATION DU NOMBRE D'ÉCHANTILLONS

Nous avons indiqué que la préparation des produits était longue et délicate (paragraphe 1. 2. 3) ; il était donc important de rechercher la meilleure utilisation de ces produits coûteux.

Dans cette recherche, nous avons dû formuler quelques hypothèses.

1ère hypothèse.

L'erreur affectant chaque mesure calorimétrique est purement accidentelle, son amplitude est indépendante de l'intensité de l'effet thermique dégagé. Cette hypothèse est admissible dans nos conditions opératoires : faible élévation de température et calorimètre adiabatique.

Considérons une substance de masse M, dont nous voulons déterminer une propriété extensive en détruisant l'échantillon ; ici, il s'agit de sa chaleur de dissolution Q dans un solvant et à une température définis. Nous pouvons prendre cette mesure Q' de la vraie valeur Q, en une seule fois sur toute la masse M. Nous pouvons aussi fractionner M en plusieurs masses (m_1, m_2, m_3 ...) et additionner toutes les mesures (q'_1, q'_2, q'_3 ...) des effets thermiques individuels vrais (q_1, q_2, q_3).

Chaque mesure q'_i, diffère de la vraie valeur q_i, d'une erreur maximale $\pm$ dq, et l'erreur affectant la somme est égale à la somme algébrique des erreurs individuelles.

$$Q' + dQ = \sum_1^K q'_i + \sum_1^K i\,dq$$

Soit K, le nombre de mesures individuelles, et remarquons que toutes les erreurs ne sont pas forcément du même signe ; nous pouvons donc écrire $\pm\, dQ \leqslant K dq$

2ème hypothèse.

Nous admettrons que, dans nos conditions opératoires, le calcul des probabilités est applicable aux erreurs affectant les mesures calorimétriques.

Dans ces conditions, la loi des grands nombres indique que l'erreur probable est inférieure à l'erreur maximale possible, écrivons sa convergence :

$$\pm\, dQ \longrightarrow dq\ \sqrt{K}$$

Conclusion.

L'erreur maximale et l'erreur probable augmentent avec la valeur de K, toutefois l'erreur probable augmente moins vite que l'erreur maximale possible.

3ème hypothèse.

L'erreur accidentelle réelle $\pm$ dq, est la résultante de tous les facteurs incontrôlables, propres à la mesure de l'effet thermique q, sur la substance considérée ; cette erreur n'est pas calculable, mais elle peut être estimée par répétition.

Nous distinguerons 3 cas :

a) K = 0 dq = 0 Q = ? {l'erreur est nulle en l'absence de mesure

b) K = 1 dq = ? $Q = Q' \pm dq$ {l'erreur est la plus faible mais elle reste inconnue

c) K>1 $dq = f(q'_1, q'_2, \ldots q'_K)$ $Q = \sum_1^K q'_i \pm dq\ \sqrt{K}$

Il faut rechercher quelle valeur numérique doit être donnée à K pour que l'erreur probable, $\sqrt{K}.\, f(q'_1, q'_2, \ldots q'_K)$, soit minimale et définie.

4ème hypothèse.

Nous admettrons que nos conditions de mesure calorimétrique d'une substance donnée sont telles, que toutes ces mesures constituent une population statistique homogène, de distribution normale, et d'écart type indépendant de l'intensité de l'effet thermique mesuré.

Nous prendrons $m_1 = m_2 = \ldots = m_K = \frac{M}{K}$. La dissolution de ces masses égales engendrera des effets thermiques réels égaux $q_1 = q_2 = \ldots = \frac{Q}{K}$. Dans ces conditions, l'application des méthodes statistiques connues permet d'estimer la dispersion des mesures :

$$S = \sqrt{\frac{\sum (q'_i - \bar{q})^2}{K - 1}}$$

et d'établir l'intervalle de confiance de $\bar{q}$ (avec $\bar{q} = \frac{\sum q'_i}{K}$) :

$$\frac{Q}{K} = \bar{q} \pm \frac{t_{K-1,\,\alpha}}{\sqrt{K}} \cdot S$$

$t_{K-1,\alpha}$ désigne la valeur de la variable t de Student qui, pour K-1 degrés de liberté, n'est dépassée en valeur absolue qu'avec la probabilité α. Cette variable qui décroît rapidement lorsque K croît depuis la valeur 1, tient compte du fait que l'écart type S est seulement estimé par K déterminations indépendantes.

Finalement, l'erreur probable commise sur l'estimation de la valeur vraie Q, a pour valeur :

$$Q - \sum_1^K q'_i = \pm\, t_{K-1,\,\alpha} \sqrt{\frac{K}{K-1} \sum_1^K (q'_i - \bar{q})^2}$$

Cette expression compliquée est un produit de 3 termes, variables avec K.

$\sum_{1}^{K} (q'_i - \bar{q})^2$ croît avec K, alors que inversement : $t_{K-1,\ \alpha}$ et $\sqrt{\frac{K}{K-1}}$ décroissent.

Nous pouvons donc nous demander si cette expression de l'erreur probable prend une valeur minimale pour une valeur particulière du nombre K, de mesures élémentaires.

Ce problème statistique a été résolu par F. Bastenaire (74) ; il ressort de ses calculs que la longueur de l'intervalle de confiance est optimale pour K = 5.

Conclusion.

La chaleur de dissolution de nos produits peut être exprimée de la manière la plus précise en fractionnant toute la substance en 5 échantillons identiques. Cette conclusion est certainement généralisable à de nombreuses autres mesures.

4.2 - ANALYSES CHIMIQUES, PURETÉ DES PRODUITS

Les analyses chimiques sont relatives aux solvants et aux solutés utilisés dans nos mesures calorimétriques de dissolution.

Solvants.

Les solvants sont constitués de H_2O, HCl et $FeCl_3$.

H_2O est obtenue par permutation, sa concentration en cations est de l'ordre de 10^{-7}, sa résistivité $> 10^6\ \Omega$ /cm/cm^2 à la sortie du permutateur.

HCl est de provenance Merck, pour analyse.

$FeCl_3$ est de provenance Matheson, Coleman et Bell, impuretés $< 0,5$ %.

Le contrôle de la composition de la solution était assurée :

a) en dosant les ions Fe^{3+} au moyen de la méthode de dosage du fer total (réduction par $SnCl_2$ puis oxydation par $Cr_2O_7K_2$ en contrôlant le virage de la diphénylamine sulfonate de baryum au potentiel - 0,7 volt.)

b) en dosant les ions Cl^- au moyen de la méthode gravimétrique (précipitation de AgCl par $AgNO_3$) ; cette méthode a été pratiquée avec 2 variantes de dilution :

b') 1 dilution volumétrique de 1 à 10 pour le contrôle de HCl, 2N.

b'') 2 dilutions successives de 1 à 5, par pesées, pour le contrôle de HCl. 7,60 H_2O. $\frac{FeCl3}{180}$.

Les résultats de ces analyses sont portés dans le tableau XII.

TABLEAU XII

Composition du solvant				Substances étudiées dans ce solvant, ou remarques.
Nominale		Mesurée		
HCl/ 1 litre		HCl/ 1 litre		
		2,003 2,005 2,005		avant mesures sur Zn0
2,00 ± 0,005		1,998		Vérification solution titrée non diluée
		2,007 2,008		après mesures sur Zn0 (2mois plus tard)
		1,997 1,998		Vérification, solution titrée non diluée
titre Cl^- %	titre Fe^{3+}%	titre Cl^- %	titre Fe^{3+}%	
		20,68 20,68	0,177 0,179	I (A, B, C, D)
20,68 ± 0,05	0,178 ± 0,002	20,67 20,69 20,68	0,181 0,180 0,179	I (A, B, C, D) II (A, B, C, D, E, F)
		20,38 20,43 20,41	0,177 0,178 0,178	II (A, B, C, D, E, F) III (A, B, C, D)
				$Fe_2O_3 . 1,8\ H_2O$

Solutés.

Les solutés constitués de Zn0 ont été décrits au chapitre 2. 2. 4, nous n'en reparlerons pas ici. Les solutés constitués de Fe_2O_3 et H_2O sont obtenus en précipitant une solution filtrée de $Fe(NO_3)_3 . 9\ H_2O$ par NH_4OH, parfois le vieillissement est pratiqué dans une solution de KOH (paragraphes 1. 2. 2., 1. 2. 3., 1. 2. 4.).

$Fe(NO_3)_3 . 9H_2O$, pour analyse, est de provenance Prolabo ou BLB. (non précipité par NH_3 < 0,1%).

NH_4OH, pour analyse, est de provenance BLB. (carbonates < 0, 003% , non volatil < 0, 002%).

KOH pure, est de provenance Touzart-Matignon.

Le contrôle de la pureté des préparations a été pratiqué :

a) en dosant N_2 dans l'échantillon préalablement dissous par SO_4H_2 et traité à l'alliage de Dewarda,

b) en faisant réagir la dipicrylamine sur une solution neutralisée, obtenue à partir des échantillons dissous dans HCl et reprécipités, afin de détecter la formation de dipicrylaminate de potassium,

c) en examinant une solution chlorhydrique de l'échantillon au spectographe de flamme, à l'aide de la raie de longueur d'onde 760 mμ.

Ces recherches d'impuretés permettent de conclure que :

- la teneur en N_2 est généralement de 0, 005 % environ,
- la teneur en K est certainement inférieure à 0, 01 %.

4.3 - TABLEAUX RÉCAPITULATIFS

Nous avons rassemblé toutes les valeurs expérimentales dans les tableaux XIII, XIV, XV et XV bis,

- Le tableau XIII contient les valeurs K', K'', $(\Delta R/R)_1$, $(\Delta R/R)_2$, W_1, $W_1 + W_2$, utilisées au paragraphe 2. 2. 4 : *Etalonnage par dissolution d'une substance de référence.*

- Le tableau XIV contient les valeurs expérimentales de la chaleur de dilution du solvant par l'eau excédentaire, $\simeq$ 300 calories pour 18 g d'eau dans la charge de solvant. Les dissolutions ont été pratiquées à l'échelon de 1/90 mole ; dans ces conditions, 1 g d'eau lors de la mesure a le même effet que 90 g d'eau lors de la dissolution de 1 mole de Fe_2O_3, d'où la valeur de 1 500 calories adoptée au paragraphe 2.3.3. : *Mode opératoire, corrections.*

- Les tableaux XV et XV bis contiennent toutes les valeurs expérimentales brutes et les corrections utilisées aux paragraphes 2.3.1 à 2.3.4 : *Dissolution des échantillons de goethite et d'oxyde ferrique,* et aux paragraphes 3.1.1 à 3.1.5 : *Résultats expérimentaux.*

TABLEAU XIII

DISSOLUTION de Zn 0 dans HCl, 2 N à 25°C

SERIE	UNITES ARBITRAIRES				cal. pour 1 g de Zn 0	
	Etalonnage électrique K'	K''	Indication thermométrique $(\Delta R/R)_1$	$(\Delta R/R)_2$	W_1	$W_1 + W_2$
n° 1	2 302, 4	2 331, 8	0, 6791	0, 6929	187, 61	189, 95
	2 300, 3	2 328, 6	0, 6783	0, 6944	187, 19	189, 83
	2 315, 7	2 340, 8	0, 6753	0, 6914	187, 52	190, 13
	2 307, 6	2 333, 5	0, 6759	0, 6887	187, 05	189, 21
	2 306, 1	2 334, 0	0, 6766	0, 6912	187, 18	189, 61
	2 296, 4	2 328, 2	0, 6796	0, 6936	187, 32	189, 73
	2 302, 8	2 333, 6	0, 6791	0, 6916	187, 68	189, 86

avec

$$W_1 = \left[K' + \frac{7}{22}(K'' - K')\right] \cdot (\Delta R/R)_1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4,184} \text{ pour } \frac{2,000 \text{ g de Zn 0}}{640 \text{ g de HCl, 2N}}$$

$$W_1 + W_2 = \left[\frac{K' + K''}{2}\right] \cdot \left[(\Delta R/R)_1 + (\Delta R/R)_2\right] \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4,184} \text{ pour } \frac{4,000 \text{ g de Zn 0}}{640 \text{ g de HCl, 2N}}$$

SERIE	UNITES ARBITRAIRES				cal. pour 1 g de Zn 0	
	Etalonnage électrique K'	K''	Indication thermométrique $(\Delta R/R)_1$	$(\Delta R/R)_2$	W_1	$W_1 + W_2$
n 2	2 311, 3	2 339, 1	0, 6757	0, 6906	187, 38	189, 83
	2 306, 0	2 336, 5	0, 6752	0, 6924	186, 89	189, 67
	2 326, 3	2 341, 8	0, 6741	0, 6887	187, 82	190, 06
	2 310, 5	2 337, 8	0, 6738	0, 6874	186, 78	189, 03
	2 309, 6	2 334, 5	0, 6754	0, 6908	187, 08	189, 55
	2 315, 2	2 342, 1	0, 6736	0, 6893	187, 09	189, 63
	2 323, 9	2 350, 6	0, 6692	0, 6863	186, 56	189, 30
	2 310, 7	2 343, 4	0, 6762	0, 6955	187, 60	190, 72
	2 314, 2	2 339, 9	0, 6766	0, 6887	187, 81	189, 83

avec

$$W_1 = \left[K' + \frac{1}{3}(K'' - K')\right] \cdot (\Delta R/R)_1 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4,184} \text{ pour } \frac{2,000 \text{ g de Zn 0}}{640 \text{ g de HCl, 2N}}$$

$$W_1 + W_2 \quad \left[\frac{K' + K''}{2}\right] \cdot \left[(\Delta R/R)_1 + (\Delta R/R)_2\right] \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4,184} \text{ pour } \frac{4,000 \text{ g de Zn 0}}{640 \text{ g de HCl, 2N}}$$

TABLEAU XIV

CHALEUR DE DILUTION

$$4\left[HCl\,.\,7,60\,H_2O\,.\,\frac{Fe\,Cl_3}{180}\right] + H_2O \longrightarrow 4\left[HCl\,.\,7,85\,H_2O\,.\,\frac{FeCl_3}{180}\right] + Q'$$

Série	Quantité de H_2O	Q', calories/mole	
		1er échantillon	2ème échantillon
n° 1	1/3 de mole	283	293
n° 2	1/45 de mole	236	317
		296	334
		224	176
		326	367
n° 3	1/45 de mole	347	410
		286	275
			295
		335	251
		259	237
		280	323
		277	317
		385	335
		307	356

TABLEAU XV

Repère		Calcination à l'air libre		H_2O/Fe_2O_3		ΔH kcal/mole - Dissolution			écart quadratique moyen %	Taille des cristallites rayons X en mμ		surface B.E.T en $10^3 m^2$/mole
		θ°C	durée	contenue	appoint	valeurs brutes	corrections	moyenne		$\alpha FeOOH$	αFe_2O_3	
I	A	130	2 jours	1,374	0,000	7,930 8,000 7,898 7,748 7,879	+ 0,149 + 0,155 + 0,144 + 0,156 + 0,156	8,04	1,15	20		4,99
	B	300	80 mn	0,712	0,649	10,931 11,562 11,157 11,148 10,917	+ 0,473 + 0,167 + 0,198 + 0,158 + 0,170	11,38	2,06		9	7,48
	C	300	50 heures	0,367	1,066	11,172 10,846 11,307 10,709 11,096	+ 0,120 + 0,129 + 0,148 + 0,159 + 0,060	11,15	2,15		11	5,71
	D	990	2 heures	0,030	1,325	8,911 9,339 8,876 9,316 8,969	+ 0,144 + 0,144 + 0,167 + 0,144 + 0,152	9,23	2,42		40	0,04
II	A	90	3 jours	1,838	0,000	12,388 12,152 12,709 11,959 12,213	+ 0,086 + 0,048 + 0,049 + 0,054 + 0,037	12,34	1,45	9		21,54
	B	150	2 heures	1,565	0,522	12,523 12,373 12,499 12,606	- 0,423 + 0,039 + 0,042 + 0,033	12,42	1,89	10		23,10
	C	200	2 heures	1,280	0,540	12,232 12,536 12,666 11,946 12,861	+ 0,021 + 0,030 + 0,024 + 0,029 + 0,046	12,48	2,95	10		17,66
	D	300	2 heures	0,439	1,364	10,578 11,222 10,890 11,325 11,179	+ 0,024 + 0,003 + 0,004 - 0,001 - 0,003	11,04	2,66		9	10,00
	E	500	2 heures	0,084	1,724	9,940 10,373 — 10,210 10,470	+ 0,007 - 0,021 — - 0,002 + 0,006	10,25	2,22		30	2,29
	F	680	2 heures	0,008	1,795	9,662 9,805 9,959 10,140 9,900	+ 0,003 0,000 - 0,006 - 0,003 0,000	9,89	1,77		55	0,25

TABLEAU XV bis

Repère		Calcination à l'air libre		H_2O/Fe_2O_3		ΔH kcal/mole - Dissolution			écart quadratique moyen %	Taille des cristallites rayons X en mμ		surface B.E.T en $10^3 m^2$/mole
		θ°C	durée	contenue	appoint	valeurs brutes	corrections	moyenne		$\alpha FeOOH$	αFe_2O_3	
III	A	100	2 jours	0,953	0,856	15,534 15,145 15,184 15,080 15,069	+ 0,020 + 0,084 + 0,007 + 0,007 + 0,091	15,21	0,70	9	diffus	20,60
	B	200	2 heures	0,656	1,145	15,330 15,016 15,320 15,271 14,776	+ 0,043 + 0,051 + 0,004 + 0,085 + 0,032	15,19	1,61	12	20	10,70
	C	300	2 heures	0,370	1,431	12,336 12,396 12,084 12,127 12,266	+ 0,018 0,000 + 0,003 + 0,006 + 0,056	12,26	1,13		16	9,95
	D	700	2 heures	0,021	1,775	9,830 9,767 9,794 9,684 9,918	+ 0,002 + 0,004 + 0,006 + 0,002 + 0,001	9,80	0,87		40	0,92

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"UTILISATION DES DIAGRAMMES DE PHASES DES SYSTEMES BINAIRES POUR LE CALCUL DE LA CHALEUR DE FUSION DU SOLVANT"

Vu et approuvé
Paris, le 23 novembre 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
Marc ZAMANSKY

Vu
et Permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie
de Paris
Jean ROCHE

F. HERBE
17, rue de Ridder
PARIS 14e